
Iniciación a la química
Preparación para el acceso
a la universidad

INICIACIÓN A LA QUÍMICA

PREPARACIÓN PARA EL ACCESO A LA UNIVERSIDAD

Autores

A. García Rodríguez. Catedrático de Química Inorgánica (Coordinador)
M. García Vargas, Catedrático de Química Analítica (Coordinador)
A. Navarrete Guijosa, Catedrático de Química Inorgánica (Coordinador)
M. L. Quijano López, Prof. Titular de Química Orgánica (Coordinadora)
P. Azuara Molina, Inspector de Educación
J.L. Ballesteros Olmo, Prof. Física y Química
C. Díaz Pérez de Perceval, Prof. Física y Química
M. Mayén Riego, Prof. Titular de Química Agrícola
J. A. Navío Santos, Prof. Titular de Química Inorgánica
J. Rincón González, Prof. Física y Química
P. Rodríguez Rubio, Catedrática de Escuela Universitaria

Edita: Junta de Andalucia.
Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa.
Distrito Único Andaluz.

Diseño de cubierta: Luis Santiago Marcos. Doctor en Bellas Artes.

I.S.B.N.: 978-84-8439-393-1

ÍNDICE

PRÓLOGO

El objetivo primordial que nos hemos propuesto al escribir este libro de cuestiones y problemas ha sido el de complementar los conocimientos teóricos sobre Química de los estudiantes de Enseñanza Media que deseando acceder a la Universidad deben realizar la correspondiente Prueba de Acceso a la Universidad (PAU). Puesto que, hemos constatado que el objetivo de los discentes de resolver convenientemente los ejercicios y problemas de Química podría mejorarse si la comprensión de los conceptos químicos fundamentales es de tal grado que sean capaces de aplicarlos a casos concretos. De aquí que el conocimiento y profundización de los conceptos fundamentales sea uno de los objetivos formativos prioritarios de este texto.

Este libro va dirigido principalmente a los alumnos andaluces de 2º Curso de Bachillerato (LOGSE) que deben superar el examen de Química de las PAU, además también es extensible a los alumnos que cursen Química, entre otras asignaturas, y desean presentarse a las PAU para mayores de 25 años, puesto que a lo largo de los Capítulos en que se ha dividido el texto se proponen y resuelven muchos problemas y cuestiones que han sido propuestos en los exámenes de Química de las PAU celebradas en Andalucía. Finalmente, también va dirigido a los alumnos que cursan la asignatura de libre elección: Química de Nivelación.

Esta publicación, tiene un marcado carácter didáctico, fruto de la experiencia de los autores en la docencia de la Química, tanto al nivel de la Enseñanza Universitaria como de la Enseñanza Secundaria, tiene además otras características que la hacen singular:

- Los capítulos se han comenzado con una introducción teórica, muy breve, de aquellos conceptos fundamentales necesarios para la resolución de las cuestiones y de los problemas propuestos (240). Esto hace que la compresión de los conceptos fundamentales de Química sea más asequible y comprensible para los estudiantes, puesto que los conceptos teóricos se van exponiendo y resolviendo paulatinamente a través de las cuestiones que se plantean. Este procedimiento de adquisición y maduración de los conceptos fundamentales de la Química es un proceso que hace mucho más factible y asequible la comprensión de la Disciplina.

- Las cuestiones y problemas que se han seleccionado están todas resueltas, estando expuestas de forma que la complejidad de las mismas sea creciente, según se avanza en cada uno de los capítulos. Por otra parte, las explicaciones que se aportan en las cuestiones y problemas están

pormenorizadas, aunque a medida que se progresa en cada uno de los temas los desarrollos van simplificándose, al objeto de procurar que el aprendizaje sea gratificante. Además, el objetivo que se persigue durante la exposición de las cuestiones y problemas en todos los capítulos es resolver únicamente los modelos característicos de cada uno de ellos, huyendo de la repetición, con el propósito de hacer más ameno el estudio de cada capítulo.

- El contenido se ha estructurado en siete capítulos (Conceptos Básicos, Estructura de la materia, Termoquímica, cinética química y Equilibrio químico, Reacciones de transferencia de protones, Reacciones de transferencia de electrones y Química del carbono), estos capítulos están relacionados con los Fundamentos de Química que se exigen en segundo curso de Bachillerato y en las Pruebas de Acceso a la Universidad, para los alumnos de LOGSE, para los alumnos Mayores de 25 años y en la asignatura de Química de Nivelación que se están impartiendo en el primer curso de algunas Facultades. Por otro lado, esta publicación les puede resultar muy conveniente a aquellos alumnos universitarios matriculados en Química o en asignaturas relacionadas con conceptos químicos y que no hayan cursado Química en la Enseñanza Secundaria. En consecuencia, es a todos estos alumnos a los que va dirigido este texto.

  - Tema 1. Conceptos básicos.

    Se tratan los conceptos básicos tales como átomo, molécula, mol, elemento, leyes ponderales y de los gases, número de Avogadro, etc.

    Como en todo desarrollo científico se parte de unos conceptos fundamentales básicos sobre los cuales se va a construir todo el edificio científico que se desarrolla en este texto.

  - Tema 2. Estructura de la materia.

    PARTE A. Estructura atómica y Sistema Periódico.

    En relación con estos contenidos se procura conocer las partículas fundamentales que conforman los átomos, así como los conceptos de números atómico y másico. Se desarrollan las ideas básicas sobre el modelo atómico de Bohr, así como la cuantización de la energía de los átomos. Una introducción a la aportación que supone la mecánica ondulatoria en la evolución del concepto de átomo, así como los tipos de orbitales y sus relaciones con los números cuánticos. Utilización del sistema Periódico para la explicación de la variación de las propiedades periódicas.

PARTE B. Enlace químico

Se trata de progresar en el papel que juega en el enlace químico la configuración electrónica externa de los átomos. Los fundamentos y propiedades de los enlaces covalente (Teorías de Lewis y del enlace de valencia), iónico (Energía reticular), metálico (modelo de la nube electrónica) y de las fuerzas intermoleculares.

- Tema 3. Termodinámica

Se pretende profundizar los conceptos de calor y trabajo de los sistemas, así como de energía interna y entalpía. Se intenta alcanzar un relativamente elevado grado de familiarización con los cálculos de entalpías de las reacciones químicas.

- Tema 4. Cinética química y Equilibrio químico

PARTE A. Cinética Química

Se trata de conocer la velocidad de reacción, su ley para reacciones químicas sencillas y factores que influyen sobre la misma, así como los conceptos de complejo activado y energía de activación.

PARTE B. Equilibrio químico homogéneo

Se desarrollan los conceptos de cociente de reacción y equilibrio dinámico, así como saber calcular las constantes de equilibrio y las cantidades que intervienen en una reacción química. Se pretende que sepan emplear el Principio de Le Chatelier para predecir los efectos que se producen en una reacción química en equilibrio por acción de factores externos.

PARTE C. Equilibrio químico heterogéneo

Se desea progresar en la compresión de las reacciones químicas en equilibrio cuando se realizan en medios heterogéneos. Como se afectan las constantes de equilibrio y como se desplazan los equilibrios en medios heterogéneos. Se ha incluido también un breve desarrollo de las reacciones de precipitación aunque en el curriculum de bachillerato no figura este tipo de reacciones.

- Tema 5. Reacciones de transferencia de protones

Se trata de conocer y aplicar las teorías ácido-base de Arrhenius y Brönsted-Lowry y llegar a correlacionar la fuerza de los ácidos y de las bases con las magnitudes de las constantes de disociación de los ácidos y de las bases, respectivamente. Comprender y efectuar cálculos con el pH y pOH. Las reacciones de hidrólisis se han tratado sólo cualitativamente. Se efectúa una introducción a las valoraciones ácido-base.

- Tema 6. Reacciones de transferencia de electrones

PARTE A. Reacciones redox

Se pretende que se identifique sin ambigüedad una reacción redox, así como los conceptos de oxidante, reductor y número de oxidación. Después de efectuar las cuestiones y problemas debe llegarse a manejar con soltura el ajuste de reacciones redox por el método del ión-electrón.

PARTE B. Electroquímica

Se trata de conocer los conceptos de potenciales normales de electrodos, con especial referencia a los de reducción, así como al de equivalente de un oxidante o de un reductor y la distinción entre pila y cuba electrolítica. Se aprende a calcular con soltura la espontaneidad de una reacción redox, el cálculo de la f.e.m. de una pila y la utilización de las leyes de Faraday.

- Tema 7. Química del carbono

Se pretende con este tema que el alumno conozca los tipos de enlace carbono-carbono y sus consecuencias geométricas sobre las moléculas, así como los conceptos de grupo funcional, serie homóloga e isomerías principales (cadena, función, posición, geométrica y óptica). Algunos tipos de reacciones orgánicas se llegan a conocer someramente, tales como reacciones de sustitución, reacciones de adición, reacciones de eliminación y reacciones de combustión.

LOS COORDINADORES

Agradecimientos

Deseamos expresar nuestra gratitud a la Comisión del Distrito Único Andaluz y a la Comisión Coordinadora Universitaria de Andalucía, por su eficaz gestión en la edición de esta obra.

Así mismo, deseamos dar las gracias a todas aquellas personas que nos han apoyado y sin cuyo interés y entusiasmo hubiese sido imposible la publicación de este libro.

Tema 1

Conceptos básicos

Aspectos Teóricos

1.1 Masa atómica y molecular

Debido a las dimensiones tan reducidas de los átomos y de las moléculas, las masas de ambos son muy pequeñas, del orden de 10^{-27} Kg, y para trabajar con mayor comodidad, se ha definido la unidad de masa atómica (uma) como la doceava parte de la masa del isótopo de carbono 12, al cual se le asigna una masa de 12 uma.

Cuando se dice que la masa atómica del nitrógeno es 14 uma, se indica que la masa de un átomo de nitrógeno es 14 veces mayor que la doceava parte del carbono 12. Por otro lado, como las moléculas están formadas por átomos y estos tienen masa, también la tendrán las moléculas. A esta masa se le llama masa molecular y se obtiene teniendo en cuenta la masa atómica de cada elemento que integra el compuesto y el número de átomos que interviene. Así, la masa molecular del amoniaco es 17 porque:

$$M\ (NH_3) = 1 \times 14 + 3 \times 1 = 17 \text{ uma}$$

1.2 Concepto de mol

***Número de Avogadro**: Es el número de átomos contenido en 12 g del isótopo del carbono 12 y tiene un valor de $N_A = 6'023 \cdot 10^{23}$.*

***Mol** es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas, iones, etc.) como átomos hay en 12 g del isótopo del carbono 12. Por tanto, un mol de átomos contiene $6'023 \cdot 10^{23}$ átomos; un mol de moléculas contiene $6'023 \cdot 10^{23}$ moléculas; un mol de iones contiene $6'023 \cdot 10^{23}$ iones; etc.*

*La masa de un mol de entidades elementales ($6'023 \cdot 10^{23}$) expresada en gramos se define como **masa molar**, M_m. La masa molar coincide con el valor de la masa molecular si bien la primera se expresa en gramos y la segunda en unidades de masa atómica. Así, por ejemplo, la masa molar del ácido sulfúrico es:*

$$M_m (H_2SO_4) = 98\ g$$

mientras que la masa molecular del ácido sulfúrico es:

$$M (H_2SO_4) = 98\ uma$$

1.3 Volumen molar

Un mol de cualquier gas, en condiciones normales de presión (1 atm) y temperatura (0° C = 273 K) ocupa siempre un volumen de 22'4 L, a este volumen se le denomina volumen molar y según la definición de mol, contiene $6'023 \cdot 10^{23}$ moléculas.

Ecuación de los gases perfectos o ideales

Se escribe:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

donde p, es la presión en atmósferas; V, es el volumen en litros; n, es el número de moles ; T, es la temperatura absoluta (K) y R, es la constante de los gases perfectos cuyo valor es 0'082 atm · L / K · mol.

1.4 Concentración de una disolución

Las disoluciones son mezclas homogéneas de dos o más sustancias. Sólo se estudiarán casos de disoluciones de dos componentes (binarias). Normalmente el componente que se encuentra en mayor proporción se denomina disolvente y el que se encuentra en menor proporción se denomina soluto. Cuando uno de los componentes es el agua se toma como disolvente.

La concentración de una disolución es la cantidad de soluto disuelta en una cierta cantidad de disolvente o de disolución. Se puede expresar de formas diferentes, entre otras, como:

Tanto por ciento en peso (%)*: Indica el número de gramos de soluto contenidos en 100 g de disolución*

Molaridad (M): *Indica el número de moles de soluto disuelto en cada litro de disolución***.**

Molalidad (m): *Indica el número de moles de soluto disuelto en cada kilogramo de disolvente.*

Fracción molar (x o f_{molar}**):** *La fracción molar de soluto o de disolvente, indica la relación entre el número de moles de soluto o disolvente y el número total de moles en la disolución. Evidentemente, la suma de la fracción molar de soluto y la de disolvente es uno.*

Normalidad (N): *es el número de equivalentes de soluto contenidos en un litro de disolución.* Esta forma de expresar la concentración ha sido muy usada anteriormente aunque en la actualidad ha sido sustituida por la molaridad. No obstante en los temas de oxidación – reducción se proponen algunos ejercicios en los que se utiliza el concepto de equivalente.

Resolución de Cuestiones

Cuestión 1

Sabiendo que la masa molecular de hidrógeno es 2 y la del oxígeno 32, conteste razonadamente a las siguientes cuestiones:
a) ¿Qué ocupará más volumen, un mol de hidrógeno o un mol de oxígeno en las mismas condiciones de presión y temperatura?
b) ¿Qué tendrá más masa, un mol de hidrógeno o un mol de oxígeno?
c) ¿Dónde habrá más moléculas, en un mol de hidrógeno o en un mol de oxígeno?

Solución

a) Despejando el volumen de la ecuación de los gases perfectos:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$$

El volumen de hidrógeno y de oxígeno al ser n un mol en ambos casos y ser p y T iguales, será el mismo.

b) Aplicando el concepto de mol:

$$1 \text{ mol } H_2 \equiv 6{'}023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } H_2 \equiv 2 \text{ g}$$
$$1 \text{ mol } O_2 \equiv 6{'}023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } O_2 \equiv 32 \text{ g}$$

Por tanto, la masa de un mol de oxígeno es superior a la masa de un mol de hidrógeno.

c) Como se ha visto en el apartado anterior en ambos hay el mismo número de moléculas.

Cuestión 2

En 1 m^3 de metano (CH_4), medido en condiciones normales de presión y temperatura, calcule:
a) El número de moles de metano.
b) El número de moléculas de metano.
c) El número de átomos de hidrógeno.

Solución

a) Aplicando el concepto de volumen molar y como 1 m^3 = 1000 L, calculamos el número de moles de metano de la siguiente ecuación:

$$\frac{22'4 \text{ L metano}}{1 \text{ mol metano}} = \frac{1000 \text{ L}}{x} \text{ ; } x = 44'6 \text{ moles de metano}$$

b) Aplicando el concepto de mol, el número de moléculas de metano puede calcularse de la siguiente expresión:

$$\frac{1 \text{ mol } CH_4}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } CH_4} = \frac{44'6 \text{ moles}}{x}$$

$$x = 2'686 \cdot 10^{25} \text{ moléculas de metano}$$

c) En cada molécula de metano hay cuatro átomos de hidrógeno, por tanto:

$$n^o \text{ de átomos de H} = 4 \times 2'686 \cdot 10^{25} \text{ át.} = 1'074 \cdot 10^{26} \text{ át. de hidrógeno}$$

Cuestión 3

En 0'5 moles de CO_2, calcule:
a) El número de moléculas de CO_2
b) La masa de CO_2.
c) El número total de átomos.
Datos. Masas atómicas: C = 12; O = 16.

Solución

a) Como en un mol de dióxido de carbono hay el número de Avogadro de moléculas de dióxido de carbono, en 0'5 moles habrá:

$$\frac{1 \text{ mol } CO_2}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } CO_2} = \frac{0'5 \text{ moles}}{x}$$

$$x = 3'011 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de } CO_2$$

b) La masa de dióxido de carbono, será:

$M_m (CO_2) = 44$ g

$$\frac{1 \text{ mol } CO_2}{44 \text{ g } CO_2} = \frac{0'5 \text{ moles}}{x} \ ; \ x = 22 \text{ g de } CO_2$$

c) Como en cada molécula hay tres átomos (uno de carbono y dos de oxígeno), el número total de átomos será:

$$\frac{1 \text{ mol } CO_2}{3 \text{ x } 6'023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} = \frac{0'5 \text{ moles}}{x}$$

$$x = 9'034 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$$

Cuestión 4

Razone qué cantidad de las siguientes sustancias tiene mayor número de átomos:
a) 0'3 moles de SO_2.
b) 14 gramos de nitrógeno molecular.
c) 67'2 litros de gas helio en condiciones normales de presión y temperatura.
Datos. Masas atómicas: N = 14; O = 16; S = 32.

Solución

Calculamos el número de átomos en cada apartado:

a) Aplicando el concepto de mol y como en cada molécula de dióxido de azufre hay tres átomos (uno de azufre y dos de oxígeno):

$M_m (SO_2) = 64$ g

$$\frac{1 \text{ mol } SO_2}{3 \text{ x } 6'023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} = \frac{0'3 \text{ moles}}{x} \ ; \ x = 5'421 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$$

b) Como en cada molécula de nitrógeno hay dos átomos de nitrógeno, el número de estos será:

$M_m (N_2) = 28$ g

$$\frac{28 \text{ g } N_2}{2 \text{ x } 6'023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} = \frac{14 \text{ g}}{x} \ ; \ x = 6'023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}$$

c) Aplicando el concepto de volumen molar, el número de átomos de helio puede calcularse de la siguiente expresión:

$$\frac{22'4 \text{ L He}}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} = \frac{67'2 \text{ L}}{x} \text{ ; } x = 1'807 \cdot 10^{24} \text{ átomos}$$

Por tanto, la cantidad que tiene mas átomos es 67'2 L de helio.

Cuestión 5

Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
a) Dos masas iguales de los elementos A y B contienen el mismo número de átomos.
b) La masa atómica de un elemento es la masa, en gramos, de un átomo de dicho elemento.
c) El número de átomos que hay en 5 g de oxígeno atómico es igual al número de moléculas que hay en 10 g de oxígeno molecular.

Solución

***a) Falsa**, porque las masas que contienen el mismo número de átomos, de acuerdo con el concepto de mol, serian una masa del elemento A igual a M_m (A) y una masa del elemento B igual a M_m (B) y siempre al ser dos elementos distintos M_m (A) es diferente de M_m (B).*

***b) Falsa**, porque es la masa, expresada en gramos de 6'023 · 10^{23} átomos de dicho elemento, es decir de un mol de átomos.*

c) Aplicando el concepto de mol, calculamos el número de átomos sabiendo que M_m (O) = 16 g

$$\frac{16 \text{ g de O}}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ át. O}} = \frac{5 \text{ g}}{x} \text{ ; } x = 1'882 \cdot 10^{23} \text{ átomos de O}$$

Calculamos el número de moléculas de O_2 sabiendo que M_m (O_2) = 32 g de la siguiente expresión:

$$\frac{32 \text{ g } O_2}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } O_2} = \frac{10 \text{ g}}{x} \text{ ; } x = 1'882 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de } O_2$$

Por tanto, la afirmación es verdadera.

Cuestión 6

a) ¿Cuál es la masa, expresada en gramos, de un átomo de sodio?

b) ¿Cuántos átomos de aluminio hay en 0’5 g de este elemento?
c) ¿Cuántas moléculas hay en una muestra que contiene 0’5 g de tetracloruro de carbono?
Datos. Masas atómicas: C = 12; Na = 23; Al = 27; Cl = 35’5.

Solución

a) Aplicamos el concepto de mol:

$$1 \text{ mol Na} \equiv 6'023 \cdot 10^{23} \text{ átomos Na} \equiv 23 \text{ g}$$

Por tanto:

$$1 \text{ át. Na} = \frac{23 \text{ g}}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ at.}} = 3'81 \cdot 10^{-23} \text{ g/át. Na}$$

b) El número de átomos de aluminio puede calcularse de la siguiente expresión:

M_m (Al) = 27 g

$$\frac{27 \text{ g Al}}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ át. Al}} = \frac{0'5 \text{ g Al}}{x} \text{ ; } x = 1'11 \cdot 10^{22} \text{ átomos de Al}$$

c) Aplicamos el concepto de mol:

M_m (Cl_4C) = 154 g

$$1 \text{ mol } Cl_4C \equiv 6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } Cl_4C \equiv 154 \text{ g}$$

Por tanto:

$$\frac{154 \text{ g } Cl_4C}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } Cl_4C} = \frac{0'5 \text{ g}}{x} \text{ ; } x = 1'96 \cdot 10^{21} \text{ moléculas } Cl_4C$$

Cuestión 7

Razone si son verdaderas o falsas las afirmaciones siguientes:
a) La masa de un ion monovalente positivo es menor que la del átomo correspondiente.
b) El número atómico de un ion monovalente positivo es menor que el del átomo correspondiente.
c) En un gramo de cualquier elemento hay más átomos que habitantes tiene la Tierra, 6.10^9.

Solución

a) Verdadera*, porque el ion monovalente positivo tiene un electrón menos que el átomo correspondiente y por tanto, su masa será menor en 9'1 $\cdot 10^{-31}$ Kg que es la masa atribuida al electrón. Ahora bien, dado que las masas atribuidas al protón y al neutrón son del orden de 1800 veces superiores a la masa del electrón, la masa de un ión monovalente positivo es aproximadamente la misma que la del átomo correspondiente.*

b) Falsa*, porque el número atómico es el número de protones del núcleo y éste no varía en el ión monovalente positivo, que se diferencia del átomo correspondiente en que ha perdido un electrón.*

c) En un mol de átomos de cualquier elemento hay 6'023 $\cdot 10^{23}$ átomos. Como la masa molar de los elementos está comprendida entre 1 y menos de 300, en un gramo de elemento habría entre 6'023 $\cdot 10^{23}$ átomos y 2 x 10^{21}. Por tanto la afirmación es verdadera.

Cuestión 8

Un vaso contiene 100 mL de agua. Calcule:
a) Cuántos moles de agua hay en el vaso.
b) Cuántas moléculas de agua hay en el vaso.
c) Cuántos átomos de hidrógeno y oxígeno hay en el vaso.
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16.

Solución

a) Hay que considerar que al ser la densidad del agua 1 g/mL, el vaso contiene también 100 g de agua. Como M_m (H_2O) = 18 g, el número de moles, será:

$$n^o \text{ moles } H_20 = \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 5'56 \text{ moles } H_20$$

b) Aplicando el concepto de mol, calcularemos el número de moléculas en el vaso:

$$\frac{1 \text{ mol } H_20}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } H_20} = \frac{5'56 \text{ moles}}{x} \text{ ; } x = 3'349 \cdot 10^{24} \text{ moléculas de } H_20$$

c) Como cada molécula de agua tiene un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno y como tenemos 3'346 $\cdot 10^{24}$ moléculas de agua

nº át. O = 1 x 3'349 · 10^{24} = 3'349 · 10^{24} átomos de oxígeno

nº át. H = 2 x 3'349 · 10^{24} = 6'698 · 10^{24} átomos de hidrógeno

Cuestión 9

Razone si las siguientes afirmaciones son correctas o no:
c) 17 g de NH_3 ocupan, en condiciones normales, un volumen de 22'4 litros.
b) En 17 g NH_3 hay 6'023. 10^{23} moléculas.
c) En 32 g de O_2 hay 6'023 $\times 10^{23}$ átomos de oxígeno.
Datos. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

Solución

a) De acuerdo con la hipótesis de Avogadro, un mol de amoníaco en condiciones normales ocupa 22'4 L. Por tanto, la afirmación es correcta ya que M_m (NH_3) = 17 g.

b) Aplicando el concepto de mol

$$1 \text{ mol } NH_3 \equiv 17 \text{ g } NH_3 \equiv 6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } NH_3$$

Por tanto, la afirmación es correcta.

c) Como en una molécula de O_2 hay 2 átomos de oxígeno, en 32 g de O_2 el número de átomos de oxígeno será:

$$1 \text{ mol } O_2 \equiv 32\text{g } O_2 \equiv 6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } O_2 \equiv 2 \text{ x } 6'023 \cdot 10^{23} \text{ átomos } O_2$$

Por tanto, la afirmación no es correcta.

Cuestión 10

En 10 litros de hidrógeno y en 10 litros oxígeno, ambos en las mismas condiciones de presión y temperatura, hay:
a) El mismo número de moles.
b) Idéntica masa de ambos.
c) El mismo número de átomos.
Indique si son correctas o no estas afirmaciones, razonando las respuestas.

Solución

a) Despejando el número de moles de la ecuación de los gases perfectos:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

Aplicando esta expresión a las condiciones del enunciado:

$$n_{H_2} = \frac{p \cdot 10\ L}{R\ T} \quad ; \quad n_{O_2} = \frac{p \cdot 10\ L}{RT}$$

Luego $n_{H_2} = n_{O_2}$. *Por tanto, hay el mismo número de moles y la afirmación es correcta.*

b) Como la M_m *(H_2) es distinta de la* M_m *(O_2):*

nº gramos H_2 = *nº moles de* H_2 *x* M_m *(H_2)*

nº gramos O_2 = *nº moles de* H_2 *x* M_m *(O_2)*

Luego nº gramos $H_2 \neq$ *nº gramos* O_2. *Por tanto, la afirmación es incorrecta.*

c) Calculemos el número de átomos en cada caso, como en ambas moléculas hay dos átomos.

$$\frac{1\ mol\ de\ O_2}{2 \times 6'023 \cdot 10^{23}\ \text{át. O}} = \frac{n_{O_2}\ moles}{x_1} \; ; \; x_1 = n_{O_2} \times 2 \times 6'023 \cdot 10^{23}\ \text{át. O}$$

$$\frac{1\ mol\ H_2}{2 \times 6'023 \cdot 10^{23}\ \text{át. H}} = \frac{n_{H_2}\ moles}{x_2} \; ; \; x_2 = n_{H_2} \times 2 \times 6'023 \cdot 10^{23}\ \text{át. H}$$

Como el número de moles de O_2 *es igual al número de moles de* H_2, *tenemos que* $x_1 = x_2$. *Luego, hay el mismo número de átomos y la afirmación es correcta.*

Cuestión 11

Calcule:

c) La masa, en gramos, de una molécula de agua.

b) El número de átomos de hidrógeno que hay en 2 g de agua.

c) El número de moléculas que hay en 11'2 L de H_2, que están en condiciones normales de presión y temperatura.

Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16.

Solución

a) Aplicando el concepto de mol y como M_m *(H_2O) = 18 g*

$$1\ mol\ H_2O \equiv 6'023 \cdot 10^{23}\ \text{moléculas}\ H_2O \equiv 18\ g$$

Luego:

$$1 \text{ molécula } H_2O = \frac{18 \text{ g}}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}} = 2'989 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

b) De la siguiente expresión calculamos los gramos de hidrógeno que hay en 2 gramos de agua:

$$\frac{18 \text{ g } H_2O}{2 \text{ g H}} = \frac{2 \text{ g}}{x} \text{ ; } x = 0'22 \text{ g de H}$$

Aplicando de nuevo el concepto de mol:

$$1 \text{ mol H} \equiv 6'023 \cdot 10^{23} \text{ átomos H} \equiv 1 \text{ g}$$

$$\frac{1 \text{ g H}}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ át. H}} = \frac{0'22 \text{ g}}{x} \text{ ; } x = 1'325 \cdot 10^{23} \text{ át. de H}$$

c) Aplicando la hipótesis de Avogadro:

$$\frac{22'4 \text{ L de } H_2}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de } H_2} = \frac{11'2 \text{ L}}{x} \text{ ; } x = 3'011 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de } H_2$$

Cuestión 12

Calcule el número de átomos que hay en:
a) 44 g de CO_2.
b) 50 L de gas He, medidos en condiciones normales.
c) 0'5 moles de O_2.
Datos. Masas atómicas: C = 12; O = 16.

Solución

a) El número de moles de dióxido de carbono contenido en 44 g de esta sustancia, como M_m (CO_2) = 44 g, será:

$$n^o \text{ moles } CO_2 = \frac{44 \text{ g } CO_2}{44 \text{ g/mol}} = 1 \text{ mol } CO_2$$

Como en cada molécula de dióxido de carbono hay tres átomos (dos de oxígeno y uno de carbono), aplicando el concepto de mol:

$$n^o \text{ átomos} = 3 \times 6'023 \cdot 10^{23} \text{ át.} = 1'807 \cdot 10^{24} \text{ átomos}$$

b) A partir de la hipótesis de Avogadro, calculamos los átomos de helio en 50 L mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{22'4 \text{ L He}}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ át. He}} = \frac{50 \text{ L}}{x} \text{ ; } x = 1'344 \cdot 10^{24} \text{ át. He}$$

c) Como en cada molécula de O_2 hay dos átomos de oxígeno, el número de átomos será:

$$\frac{1 \text{ mol } O_2}{2 \text{ x } 6'023 \cdot 10^{23} \text{ át. O}} = \frac{0'5 \text{ moles}}{x} \text{ ; } x = 6'023 \cdot 10^{23} \text{ átomos de O}$$

Cuestión 13

Las masas atómicas del hidrógeno y del helio son 1 y 4, respectivamente. Indique, razonadamente, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
a) Un mol de He contiene el mismo número de átomos que un mol de H_2.
b) La masa de un átomo de helio es 4 gramos.
c) En un gramo de hidrógeno hay $6'023 \cdot 10^{23}$ átomos

Solución

a) Falsa, porque en un mol de helio hay $6'023 \cdot 10^{23}$ átomos de helio, mientras que en un mol de H_2 hay $6'023 \cdot 10^{23}$ moléculas de H_2 y como en cada molécula de H_2 hay dos átomos, habrá 2 x $6'023 \cdot 10^{23}$ átomos de H.

b) Falsa, porque la masa de un átomo de helio es:

$$\frac{6'023 \cdot 10^{23} \text{ át. He}}{4 \text{ g He}} = \frac{1 \text{ át. He}}{x} \text{ ; } x = 6'641 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

c) Verdadera, porque

$$1 \text{ mol de átomos de H} \equiv 6'023 \cdot 10^{23} \text{ átomos H} \equiv 1 \text{ g}$$

Cuestión 14

La estricnina es un potente veneno que se ha usado como raticida, cuya fórmula es $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Para 1 mg de estricnina, calcule:
a) El número de moles de carbono.
b) El número de moléculas de estricnina.
c) El número de átomos de nitrógeno.
Datos. Masas atómicas: C = 12; H = 1; N = 14; O = 16.

Solución

a) Calculemos el número de moles de estricnina en 1 mg de esta sustancia:

M_m $(C_{21}H_{22}N_2O_2)$ = 334 g

$$\frac{334\ g\ estricnina}{1\ mol\ de\ estricnina} = \frac{0'001\ g}{x}\ ;\ x = 3 \cdot 10^{-6}\ moles\ de\ estricnina$$

El número de moles de carbono será:

$$21 \times 3 \cdot 10^{-6} = 6'3 \cdot 10^{-5}\ moles\ de\ carbono$$

b) El número de moléculas de estricnina que hay en los moles de esta sustancia calculados en el apartado a), será:

$$\frac{1\ mol\ de\ estricnina}{6'023 \cdot 10^{23}\ moléculas} = \frac{3 \cdot 10^{-6}\ moles}{x}\ ;\ x = 1'807 \cdot 10^{18}\ moléculas$$

c) Como en una molécula de estricnina hay dos átomos de nitrógeno, el número de átomos, será:

$$\frac{1\ mol\ estricnina}{2 \times 6'023 \cdot 10^{23}\ át.\ N} = \frac{3 \cdot 10^{-6}\ moles}{x}\ ;\ x = 3'614 \cdot 10^{18}\ átomos\ de\ N$$

Cuestión 15

De un recipiente que contiene 32 g de metano, se extraen $9 \cdot 10^{23}$ moléculas. Calcule:

a) Los moles de metano que quedan.

b) Las moléculas de metano que quedan.

c) Los gramos de metano que quedan.

Datos. Masas atómicas: H = 1; C = 12.

Solución

a) Como M_m (CH_4) = 16 g, el número de moles de metano en 32 g será:

$$n^o\ moles\ CH_4 = \frac{32\ g}{16\ g/mol} = 2\ moles$$

Calculemos los moles de metano que quitamos al extraer $9 \cdot 10^{23}$ moléculas:

$$\frac{1\ mol\ CH_4}{6'023 \cdot 10^{23}\ moléculas\ CH_4} = \frac{x}{9 \cdot 10^{23}}\ ;\ x = 1'49\ moles\ de\ CH_4$$

Por tanto, el número de moles que queda, será:

$$n^o\ moles\ CH_4 = 2\ moles - 1'49\ moles = 0'51\ moles$$

b) Las moléculas de metano que quedan las calculamos de la siguiente ecuación:

$$\frac{1 \text{ mol } CH_4}{6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas } CH_4} = \frac{0'51 \text{ moles}}{x} \text{ ; } x = 3'072 \cdot 10^{23} \text{ moléculas de } CH_4$$

c) La masa de metano, será:

$$\frac{1 \text{ mol } CH_4}{16 \text{ g } CH_4} = \frac{0'51 \text{ moles}}{x} \text{ ; } x = 8'16 \text{ g de } CH_4$$

Cuestión 16

a) ¿Cuántos átomos de oxígeno hay en 200 litros de oxígeno molecular en condiciones normales?
b) Una persona bebe al día 1 litro de agua. Suponiendo que la densidad del agua es de 1 g/mL, ¿cuántos átomos de hidrógeno incorpora a su cuerpo por este procedimiento?
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16.

Solución

a) Aplicando el concepto de volumen molar calculamos los moles de O_2 que hay en los 200 L en condiciones normales:

$$\frac{22'4 \text{ L } O_2}{1 \text{ mol } O_2} = \frac{200 \text{ L}}{x} \text{ ; } x = 8'93 \text{ moles}$$

El número de moléculas contenidos en ellos, será:

$$8'93 \text{ mol x } 6'023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol} = 5'4 \cdot 10^{24} \text{ moléculas de } O_2$$

El número de átomos de oxígeno en los 200 L, será:

$$2 \text{ x } 5'4 \cdot 10^{24} = 1'08 \cdot 10^{25} \text{ átomos de O}$$

b) La masa de agua que bebe al día, será:

$$m = d \text{ x } V = 1 \text{ g/mL x } 1000 \text{ mL} = 1000 \text{g de } H_2O$$

Aplicando el concepto de mol y como en cada molécula de agua hay dos átomos de hidrógeno y M_m (H_2O) = 18 g , los átomos de este elemento que incorpora la persona a su cuerpo, serán:

$$\text{nº átomos H} = 2 \text{ x nº moléculas de } H_2O = 2 \text{ x nº moles de } H_2O \text{ x } N_A$$

$$\text{nº át. H} = 2 \text{ x} \frac{1000 \text{ g } H_2O}{18 \text{ g/mol}} \text{ x } 6'023 \cdot 10^{23} = 6'692 \text{ x } 10^{25} \text{ átomos de H}$$

Resolución de Problemas

Problema 1

Cuando se calienta de modo conveniente cloruro amónico se descompone en cloruro de hidrógeno y amoníaco. Si se liberan 17 g de amoníaco, calcule:

a) La masa obtenida de cloruro de hidrógeno.
b) Las fracciones molares de cada gas generado.

Datos. Masas atómicas: H = 1; N = 14; Cl = 35'5

Solución

a) La reacción es: $NH_4Cl \rightarrow HCl + NH_3$
Puesto que la masa molecular del amoníaco (NH_3) es igual a $14 + 3 \cdot 1 = 17\ g \cdot mol^{-1}$*, los 17 g de amoníaco corresponde a 1 mol de* NH_3*. En consecuencia, se debe haber formado 1 mol de HCl. Puesto que la masa molecular del HCl es igual a* $1 + 35'5 = 36'5\ g \cdot mol^{-1}$*. La masa de HCl formada es igual a* $1\ mol \cdot 36'5\ g \cdot mol^{-1} = 36'5\ g$ *de HCl.*

b) Las fracciones molares de cada gas viene dada por; f_{molar} *= moles de gas/ moles totales. Por tanto,*
$f_{molar}(NH_3) = 1mol\ (NH_3)/[1\ mol\ (NH_3) + 1\ mol\ (HCl)] = 1 / 2 = 0'5$
$f_{molar}(HCl) = 1\ mol\ (HCl)/[1\ mol\ (NH_3) + 1\ mol\ (HCl)] = 1 / 2 = 0'5$

Problema 2

Una mezcla de dos gases está constituida por 2 g de SO_2 y otros 2 g de SO_3 y está contenida en un recipiente a 27° C y a 2 atm de presión. Calcule:

a) El volumen que ocupa la mezcla.
b) La fracción molar de cada gas.

Datos. R = 0'082 atm L K^{-1} mol^{-1}. Masas atómicas: O = 16; S = 32.

Solución

a) Calculamos primero el volumen que ocupan cada gas:

De la ecuación de los gases perfectos: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$*, de aquí, despejando V, tendremos* $V = n \cdot R \cdot T / P$*, por tanto, tenemos que calcular primero*

n = moles de gas = Masa de gas (g) / Masa molecular de gas (g · mol^{-1}). En el caso del SO_2 resulta n (SO_2) = 2 g / (32 + 2 · 16) g · mol^{-1} = (2 / 64) moles = 0'031 moles.). En el caso del SO_3 resulta n (SO_3) = 2 g / (32 + 3 · 16) g · mol^{-1} = (2 / 80) moles = 0'025 moles;
T = (27 + 273) K = 300 K. Por consiguiente:

V (L) = (0'031 mol · 0'082 atm·L·K^{-1} ·mol^{-1}· 300 K / 2 atm) = 0'381 L SO_2
V (L) = (0'025 mol · 0'082 atm·L·K^{-1} ·mol^{-1}· 300 K / 2 atm) = 0'308 L SO_3

V (total) = V (SO_2) + V (SO_3) = 0'381 L + 0'308 L = 0'689 L

Se podría haber resuelto teniendo en cuenta los moles totales de gases:
n (total) = n (SO_2) + n (SO_3) = 0'031 + 0'025 = 0'056 moles y aplicando la fórmula tendríamos:

V (L) = (0'056 mol · 0'082 atm·L·K^{-1} ·mol^{-1}· 300 K / 2 atm) = 0'689 L

c) *Las fracciones molares de cada gas viene dada por; f_{molar} = moles de gas/ moles totales. Por tanto,*
$f_{molar}(SO_2)$ = 0'031mol / 0'056 mol = 0'554
$f_{molar}(SO_3)$ = 0'025mol / 0'056 mol = 0'446

Problema 3

En un recipiente de 2 L de capacidad, que está a 27 ºC, hay 60 g de una mezcla equimolar de hidrógeno y helio. Calcule:

a) La presión total del recipiente.
b) Las presiones parciales ejercidas por los gases.

Datos. R = 0'082 atm L K^{-1} mol^{-1}. Masas atómicas: H = 1; He = 4.

Solución

a) *Calculemos los moles existentes de cada gas:*

2 g·mol^{-1} · x moles H_2 + 4 g·mol^{-1} · y moles He = 60 g
x moles H_2 = y moles He
Resolviendo este sistema resulta: x = y = 10 moles

El nº total de moles es: 10 (H_2) + 10 (He) = 20 moles totales. Aplicando la fórmula de los gases perfectos, llegamos:

P (atm) = (20 mol · 0'082 atm·L·K^{-1} ·mol^{-1}· (273 + 27) K / 2 L) = 246 atm

b) *Para ello, podemos calcular las fracciones molares y de aquí llegamos a, $P_{parcial} = f_{molar} \cdot P_{total}$*

f_{molar} (H_2) = f_{molar} (He) = 0'5, ya que son equimoleculares. Por tanto

$P_{parcial}$(H) = $P_{parcial}$ (He) = 0'5 · 246 = 123 atm.

Se podría haber estimado también, por medio de la ecuación de los gases,

$P_{parcial}$ (H) = $P_{parcial}$ (He) = 10 · 0'082 · 300 / 2 = 123 atm.

Problema 4

Se dispone de un recipiente de 10 L de capacidad, que se mantiene siempre a la temperatura de 25 ºC, y se introducen en el mismo 5 L de CO_2 a 1 atm y 5 L de CO a 2 atm, ambos a 25 ºC. Calcule:

a) La composición en porcentaje de la mezcla.
b) La presión del recipiente.

Datos. R = 0'082 atm L K^{-1} mol^{-1}.

Solución

a) *Los moles de cada gas que se van a introducir se calculan con la ecuación de los gases:*
n = P · V / R · T = 1 atm · 5 L /0'082 atm L K^{-1} mol^{-1}· (273 + 25) K = 0'205 moles de CO_2.
n = P · V / R · T = 2 atm · 5 L /0'082 atm L K^{-1} mol^{-1}· (273 + 25) K = 0'409 moles de CO.
Los moles totales introducidos son: 0'205 + 0'409 =0'614 moles.
El porcentaje de cada gas en la mezcla viene dado por:
Porcentaje de gas = (mol de gas / moles totales) · 100
Porcentaje de CO_2 = (0'205 / 0'614) · 100 = 33'4 %
Porcentaje de CO = (0'409 / 0'614) · 100 = 66'6 %

b) *Con los datos anteriores llegamos a partir de la ecuación de los gases:*

P (atm) = (0'614 mol · 0'082 atm·L·K^{-1} ·mol^{-1}· 298 K / 10 L) = 1'5 atm.

Problema 5

En un recipiente de 20 L de capacidad, que se mantiene a la temperatura constante de 30º C, se introducen 2 L de H_2 a 2 atm de presión y 20 L de N_2 a 4 atm de presión, ambos a 30º C. Calcule:

a) La presión total que ejerce la mezcla gaseosa en el recipiente.
b) Las presiones parciales de los gases después de extraer del recipiente 2 L de la mezcla gaseosa a 1 atm de presión, pero manteniendo la temperatura constante.

Datos. R = 0’082 atm L K^{-1} mol^{-1}.

Solución

a) *Este problema es similar al anterior, pero con otros gases.*
Los moles de cada gas que se van a introducir se calculan con la ecuación de los gases:
n = P · V / R · T = 2 atm · 2 L /0’082 atm L K^{-1} mol^{-1}· (273 + 30) K = 0’161 moles de H_2.
n = P · V / R · T = 4 atm · 20 L /0’082 atm L K^{-1} mol^{-1}· (273 + 30) K = 3’220 moles de N_2.
Los moles totales introducidos son: 0’161 + 3’220 = 3’381 moles.

P (atm) = (3’381 mol · 0’082 atm·L·K^{-1} ·mol^{-1}· 303 K / 20 L) = 4’2 atm.

b) *Los moles de gas mezcla que se extraen son:*
n = P · V / R · T = 1 atm · 2 L /0’082 atm L K^{-1} mol^{-1}· 303 K = 0’080 moles de mezcla.
Los moles que quedan en el recipiente = 3’381 – 0’080 moles =3’301 moles y de aquí se llega a la presión total restante:
P (atm) = (3’301 mol · 0’082 atm·L·K^{-1} ·mol^{-1}· 303 K / 20 L) = 4’1 atm.
La capacidad del recipiente se mantiene constante a 20 L.

Para evaluar las presiones parciales estimamos primero las fracciones molares con lo que llegamos a, $P_{parcial} = f_{molar} \cdot P_{total}$
Las fracciones molares de los gases no se altera ya que vienen dadas por los moles de gas divididos por los moles totales. En consecuencia, puesto que la mezcla de gases son mezclas homogéneas, la extracción de gases de la misma es hace que se mantengan invariables estas fracciones molares. Por tanto,
f_{molar} *(H_2) = 0’161 / 3’381 = 0’048*
f_{molar} *(N_2) = 3’220 / 3’381 = 0’952*

$P_{parcial}(H_2)$ *= 0’048 · 4’1 = 0’197 atm.*
$P_{parcial}(N_2)$ *= 0’952 · 4’1 = 3,903 atm.*

Problema 6

Un recipiente de 10 L contiene una mezcla de CO_2 y CO (cuyas fracciones molares son 0'22 y 0'78, respectivamente), ejerciendo la mezcla una presión de 2 atm a la temperatura de 27 ºC. Calcule:

a) La presión parcial ejercida por cada gas en el recipiente.
b) El número de gramos de cada compuesto.

Datos. R = 0'082 atm L K^{-1} mol^{-1}. Masas atómicas: C = 12; O = 16.

Solución

a) Como $P_{parcial} = f_{molar}\ P_{total}$. Por tanto, de los valores del enunciado tenemos,

$P_{parcial}$ (CO_2) = 0'22 · 2 atm = 0'44 atm
$P_{parcial}$ (CO) = 0'78 · 2 atm = 1'56 atm

b) El nº de gramos de cada compuesto depende del nº de moles de cada uno de ellos. Por ello, aplicando la ecuación de los gases llegamos: P V = n R T = m R T / M,
donde m son los gramos de compuesto y M su masa molecular.

m = P V M / R T = 2 atm · 10 L · 44 g · mol^{-1} /0'082 atm L K^{-1} mol^{-1}· 300 K = 35'8 g para CO_2
m = P V M / R T = 2 atm · 10 L · 28 g · mol^{-1} /0'082 atm L K^{-1} mol^{-1}· 300 K = 22'8 g para CO

Problema 7

Calcule la composición centesimal del ácido sulfúrico.
Datos. Masas atómicas: H = 1; S = 32; O = 16

Solución

Calculamos la masa molecular del ácido sulfúrico:

$$M\ (H_2SO_4) = 2 \times 1 + 1 \times 32 + 4 \times 16 = 98 \text{ uma}$$

Para calcular la cantidad de cada elemento contenido en 100 g de compuesto, establecemos las relaciones:

$$\frac{98}{2} = \frac{100}{x}\ ;\ x = 2'04\ \%\ H$$

$$\frac{98}{32} = \frac{100}{x} \ ; \ x = 32'65 \ \% \ S$$

$$\frac{98}{64} = \frac{100}{x} \ ; \ x = 65'31 \ \% \ O$$

Problema 8

Se disuelven 10 g de ácido nítrico en 1 L de agua. Calcule:

a) La molaridad de la disolución anterior.
b) La molaridad de la disolución resultante de diluir 100 mL de la disolución original hasta 2 L.

Datos. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16.

Solución

a) *Calculamos la masa molecular del ácido nítrico:*
M (HNO_3) *= 1 + 14 + 3 · 16 = 63 uma*
La molaridad viene dada por:
M (HNO_3) *= (10 / 63) moles / 1 L = 0'159 M*

b) *0'100 L · M moles ·* L^{-1} *= 0'100 · 0'159 moles = 0'0159 moles.*
Puesto que la masa es conservativa en este tipo de reacciones, tenemos que 2 L · M moles · L^{-1} *= 2 · M moles = 0'0159 moles y de aquí M moles = 0'0159 / 2 = 7'95 ·* 10^{-3}*, con lo que la concentración molar de la disolución diluida será 0'00795 M ≅ 0'008 M.*

Problema 9

Se tiene un recipiente con 500 mL de una disolución que contiene 10 g de NaOH, siendo su densidad de 1'01 g / mL. Calcule:

a) La molalidad de la disolución.
b) Las fracciones molares de soluto y disolvente.

Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23.

Solución

a) *La molalidad viene dada por la expresión M = moles de soluto / 1000 g de disolvente. Por tanto,*
Moles de soluto = 10 g / 40 g · mol^{-1} = 0'25 moles
Peso de disolvente = Peso disolución - peso de soluto = 1'01 g · mL^{-1}· 500 mL - 10 g = 495 g
M = (0'25 moles soluto / 0'495 kg disolvente) = 0'505 molal

b) *Las fracciones molares de soluto y disolvente son:*
f_{molar} = moles soluto / moles totales = 0'505 moles /[0'505 + (1000 g/ 18 g · mol^{-1})] = 0'505 /(0'505 + 55'56) = 0'009
f_{molar} = moles disolvente / moles totales = 55'56 moles /[0'505 + (1000 g/ 18 g · mol^{-1})] = 55'56 /(0'505 + 55'55) = 0'991.

Problema 10

Un hidrocarburo tiene la siguiente composición centesimal: 17´24 % de hidrógeno 82´76 % de carbono. Sabiendo que la masa molecular del compuesto es 58. Calcule:

a) La formula empírica.
b) La formula molecular.
Datos. Masas atómicas: H = 1; C = 12

Solución

a) La relación de moles de cada elemento presente en el hidrocarburo se obtiene dividiendo la cantidad de cada uno entre su masa molar:

$$H : \frac{17'24\ g}{1\ g/mol} = 17'24\ mol$$

$$C : \frac{82'76\ g}{12\ g/mol} = 6'87\ mol$$

La relación en moles coincide con la relación en átomos. Si dividimos entre el menor de ellos queda:

$$H : \frac{17'24}{6'87} = 2'50\ át.\ ;\ C : \frac{6'87}{6'87} = 1\ át.$$

Como la relación de combinación tiene que ser según números enteros se multiplican por dos y da la formula empírica siguiente: C_2H_5

b) Como se conoce el valor de la masa molécula:

$$58 = (2 \times 12 \times n) + (5 \times 1 \times n) = 29n$$

despejando, n = 2 , con lo que la formula molecular es C_4H_{10}

Problema 11

El sulfato de cobre hidratado al calentarse a 150º C se transforma en sulfato de cobre anhidro. Calcule:

a) La fórmula del sulfato de cobre anhidro, sabiendo que su composición centesimal es S (20'06 %), O (40'12 %) y Cu (resto hasta 100%).
b) El número de moléculas de agua que tiene el compuesto hidratado, conociendo que 2'5026 g del hidrato se transforman al calentar en 1'6018 g del compuesto anhidro.

Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32; Cu = 63'5.

Solución

a) La relación de moles de cada elemento presente en el compuesto se obtiene dividiendo la cantidad de cada uno entre su masa atómica:
$S = 20'06\ g\ /\ 32\ g \cdot mol^{-1} = 0'627\ mol$
$O = 40'12\ g\ /\ 16\ g \cdot mol^{-1} = 2'508\ mol$
$Cu = 39'82\ g\ /63'5\ g \cdot mol^{-1} = 0'627\ mol$
La relación en moles coincide con la relación en átomos. Si dividimos entre el menor de ellos queda:
S = 0'627 / 0'627 at. = 1 at.
O = 2'508 / 0'627 at.= 4 at.
Cu = 0'627 / 0'627 at. = 1 at.
Como la relación de combinación tiene que ser según números enteros la formula empírica es la siguiente: $CuSO_4$.

b) Gramos de agua: 2'5026 – 1'6018 = 0'9080 g
Para hallar la relación entre los moles de sulfato y agua:
1'6018 / 159'5 = 0'01 ; 0'9080 /18 = 0'05
Dividiendo entre el menor:
0'01 / 0'01 = 1 ; 0'05 / 0'01 = 5.
Por tanto la fórmula es $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Problema 12

Una sustancia orgánica está formada únicamente por C (64’80 %), H (13’61 %) y O (resto hasta 100 %). En condiciones normales 2 g del compuesto gaseoso ocupan 604’4 cm^3. Calcule:
a) La fórmula empírica.
b) La fórmula molecular.
Datos. Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16.

Solución

a) Se calcula el tanto por ciento de oxigeno contenida en la muestra:
% O =100 - 64’8 - 13’61 = 21’59
A continuación se divide el tanto por ciento de cada elemento por la masa de un mol de átomos (masa atómica)

$$C=\frac{64'80}{12}=\ 5'400\ ;\qquad H=\frac{13'61}{1}=\ 13'61\ ;\qquad O=\frac{21'59}{16}=\ 1'35$$

Para encontrar la relación de combinación se dividen todos esos valores por el menor

$$C:\ \frac{5'400}{1'350}=\ 4'0$$
$$H:\ \frac{13'61}{1'350}=\ 10'00$$
$$O:\ \frac{1'350}{1'350}=\ 1$$

La fórmula empírica será: $C_4H_{10}O$

b) Para calcular la fórmula molecular es necesario conocer la masa de un mol, que se calcula aplicando el concepto de volumen molar:

$$\frac{2\ g}{0'604\ L}=\frac{M}{22'4\ L}\ ;\ M = 74\ g/mol$$
$$74 = 12 \times 4 \times n + 10 \times 1 \times n + 16 \times n = 74n$$
$$n = 1$$

La fórmula molecular será: $C_4H_{10}O$

Problema 13

Cuando se queman 2’57 g de un compuesto orgánico, sólo contiene C, H, O, se producen 5’143g de CO_2 y 0’9015 g de H_2O. ¿Cuál será la fórmula empírica del compuesto?

Datos. Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16

Solución

Se calculan los gramos de carbono e hidrógeno que hay en la muestra y por diferencia la de oxígeno:

$$\frac{44\ g\ CO_2}{12\ g} = \frac{5'143\ g}{x} \ ;\ x = 1'40\ g$$

$$\frac{18\ g\ H_2O}{2\ g\ H_2} = \frac{0'9015\ g}{x} \ ;\ x = 0'100\ g$$

Carbono = 1’40g; Hidrógeno = 0’100g; Oxigeno = 2’57 – 0’100 – 1’40 = 1’07g
A continuación se opera igual que antes:

$$C: \frac{1'40}{12} = 0'1166 \ ;\ H: \frac{0'100}{1} = 0'100 \ ;\ O: \frac{1'07}{16} = 0'0668$$

$$\frac{0'1166}{0'0668} = 1'75 \ ;\ \frac{0'100}{0'0668} = 1'5 \ ;\ \frac{0'0668}{0'0668} = 1$$

Para obtener una combinación según números enteros, se multiplican todos por cuatro, dando la siguiente fórmula empírica: $C_7H_6O_4$

Problema 14

El sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, se utiliza como fertilizante en agricultura. Calcule:

a) El tanto por ciento en peso de nitrógeno en el compuesto.

b) La cantidad de sulfato de amonio necesaria para aportar a la tierra 10 kg de nitrógeno.

Datos. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16; S = 32.

Solución

a) Como en cada mol de sulfato de amonio hay 28 g de nitrógeno, el % en peso de nitrógeno, será:

$$M_m\left[(NH_4)_2SO_4\right] = 132\ g$$

$$\frac{132\ g\ (NH_4)_2SO_4}{28\ g\ N} = \frac{100}{x}\ ;\ x = 21'21\ \%\ N$$

b) Como sabemos que al abonar con 132 g de sulfato de amonio aportamos 28 g de nitrógeno a la tierra; para aportar 10 Kg de nitrógeno la cantidad necesaria de sulfato de amonio, será:

$$\frac{132\ g\ (NH_4)_2SO_4}{28\ g\ N} = \frac{x}{10000\ g}\ ;\ x = 47143\ g\ de\ (NH_4)_2SO_4$$

Problema 15

Se toman 25 mL, de un ácido sulfúrico de densidad 1’84 g/ cm^3 y del 96% de riqueza en peso y se le adiciona agua hasta 250 mL.
a) Calcule la molaridad de la disolución resultante.
b) Indique el material necesario y el procedimiento a seguir para preparar la disolución.
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32.

Solución

a) Calculamos la masa de 25 mL de disolución:

$$m = d \cdot V = 1'84\ g/mL \times 25\ mL = 46\ g$$

Como la riqueza es del 96% la cantidad de soluto (ácido sulfúrico), será:

$$n^o\ g\ H_2SO_4 = 46\ g \times 0'96 = 44'2\ g\ de\ H_2SO_4$$

Transformamos la masa en moles:

$M_m\ (H_2SO_4) = 98\ g$

$$moles\ H_2SO_4 = \frac{44'2\ g}{98\ g/mol} = 0'45$$

Por tanto, la molaridad, será:

$$M = \frac{0'45 \text{ moles}}{0'25 \text{ L}} = 1'8$$

b) Material necesario: Pipeta de 25 mL , matraz aforado de 250 mL y frasco lavador.
Procedimiento: En el matraz aforado de 250 mL se añaden aproximadamente 150 mL de agua destilada o desmineralizada y a continuación se añaden los 25 mL de ácido sulfúrico concentrado que hemos tomado con la pipeta del frasco del ácido sulfúrico concentrado. Se agrega luego agua con el frasco lavador hasta las proximidades del enrase. A continuación, se enrasa añadiendo con la pipeta agua, gota a gota, hasta que la parte inferior de la superficie cóncava sea tangente con la raya del enrase. Por último, se cierra el matraz aforado con su tapón y se invierte varias veces para uniformizar la concentración de la disolución preparada.

Problema 16

a) Calcule la masa de NaOH sólido del 80% de pureza en peso, necesaria para preparar 250 mL de disolución acuosa 0'025 M.
b) Explique el procedimiento para preparar la disolución, indicando el material necesario.
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23.

Solución

a) Los moles necesarios para preparar 250 mL de disolución acuosa 0'025 M, serán:

$$n^o \text{ moles} = \text{Molaridad} \cdot V$$

$$n^o \text{ moles} = 0'025 \text{ moles/L} \times 0'25 \text{ L} = 6'25 \cdot 10^{-3} \text{ moles de NaOH}$$

Transformando los moles a gramos:

M_m *(NaOH) = 40 g*

$$n^o \text{ g NaOH} = 6'25 \cdot 10^{-3} \times 40 = 0'25 \text{ g NaOH puro}$$

Como la sosa es del 80% de pureza en peso de NaOH:

$$n^o\ g\ NaOH = 0'25 \times \frac{100}{80} = 0'31\ g\ NaOH$$

b) Material necesario: Balanza, vidrio de reloj, vaso de precipitados, embudo, matraz aforado de 250 mL, frasco lavador y pipeta.
Procedimiento: Se pesan 0'31 g de hidróxido de sodio sobre un vidrio de reloj y se añaden al vaso de precipitados que contiene unos 100 mL de agua destilada o desmineralizada. Se agita hasta que se disuelva completamente. A continuación se vierte mediante el embudo la disolución en el matraz aforado, lavando con un poco de agua, tanto el vaso de precipitados como el embudo, para disolver las pequeñas cantidades de hidróxido de sodio que pudieran haber quedado. El agua del lavado se vierte también en el matraz aforado. Se agrega luego agua hasta las proximidades del enrase. A continuación, se enrasa añadiendo con la pipeta agua, gota a gota, hasta que la parte inferior de la superficie cóncava sea tangente con la raya del enrase. Por último, se cierra el matraz aforado con su tapón y se invierte varias veces para uniformizar la concentración de la disolución preparada.

Problema 17

Calcular la molalidad de una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 5 % en peso.
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23.

Solución

La disolución de hidróxido de sodio al 5% en peso indica que hay 5 g de hidróxido de sodio (soluto) en 100 g de disolución:

$$masa\ de\ NaOH = 5\ g$$

$$Masa\ de\ disolvente = masa\ disolución - masa\ de\ soluto = 100\ g - 5\ g = 95\ g\ H_2O$$

La molalidad (m) de la disolución, será:

$M_m\ (NaOH) = 40\ g$

$$m = \frac{moles\ de\ soluto}{Kg\ disolvente} = \frac{\frac{5\ g\ NaOH}{40\ g/mol}}{\frac{95\ g\ H_2O}{1000\ g}} = 1'32\ molal$$

Problema 18

En el laboratorio se dispone de un ácido clorhídrico cuya densidad es de 1´2 g/mL y 36 % de riqueza en peso. Calcule:
a) Su fracción molar.
b) Su molalidad.
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Cl = 35´5

Solución

a) Calculamos el número de moles de ácido clorhídrico y de agua que hay en un litro de disolución:

Masa de 1 L de disolución = d · V = 1'2 g/mL x 1000 mL = 1200 g

Como la disolución tiene un 36 % de ácido clorhídrico:

Masa de HCl puro = 1200 x 0'36 = 432 g HCl

Masa de H_2O *= masa disolución – masa soluto = 1200 – 432 = 768 g* H_2O

El número de moles de soluto y disolvente serán:

M_M *(HCl) = 36'5 g ;* M_M *(*H_2O*) = 18 g*

$$n^o \text{ moles HCl} = \frac{432 \text{ g}}{36'5 \text{ g/mol}} = 11'8 \text{ moles}$$

$$n^o \text{ moles } H_2O = \frac{768 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 42'7 \text{ moles}$$

Por tanto, la fracción molar será:

$$x_{(HCl)} = \frac{11'8 \text{ moles HCl}}{11'8 \text{ moles HCl} + 42'7 \text{ moles } H_2O} = 0'217$$

$$x_{(H_2O)} = \frac{42'7 \text{ moles } H_2O}{11'8 \text{ moles HCl} + 42'7 \text{ moles } H_2O} = 0'783$$

Como se cumple: $x_{(soluto)} + x_{(disolvente)} = 1$

Comprobamos que: 0’217 + 0’783 = 1

b) De los datos del apartado anterior sabemos que tenemos 432 g de ácido clorhídrico (soluto) y 768 g de agua (disolvente), luego la molalidad, será:

$$m = \frac{moles\ de\ soluto}{Kg\ de\ disolvente} = \frac{\frac{432\ g\ HCl}{36'5\ g/mol}}{0'768\ Kg\ H_2O} = 15'41\ molal$$

Problema 19

Si 25 mL de una disolución 2’5 M de $CuSO_4$ se diluyen con agua hasta un volumen de 450 mL:
a) ¿Cuántos gramos de sulfato de cobre hay en la disolución original?
b) ¿Cuál es la molaridad de la disolución final?
Datos. Masas atómicas: O = 16; S = 32; Cu = 63’5

Solución

a) Los moles de sulfato de cobre (II) en los 25 mL (0’025 L) de disolución 2’5 M, serán:

nº moles $CuSO_4$ = 2’5 moles/L x 0’025 L = 0’062 moles $CuSO_4$
Como M_m ($CuSO_4$) = 159’5 g , el número de gramos será:

nº g $CuSO_4$ = 0’062 moles x 159’5 g/mol = 9’97 g $CuSO_4$

b) Con los datos del apartado anterior sabemos que hay 0’062 moles de sulfato de cobre (II), luego la molaridad de la disolución final será:

$$M = \frac{0'062\ moles\ CuSO_4}{0'450\ L} = 0'14$$

Problema 20

Se hacen reaccionar 10 g de cinc metálico con ácido sulfúrico en exceso. Calcule:
a) El volumen de hidrógeno que se obtiene, medido a 27C y 740 mm de mercurio de presión.
b) La masa de sulfato de cinc formada si la reacción tiene un rendimiento del 80%.
Datos. R = 0’082 $atm·L·K^{-1}·mol^{-1}$. Masas atómicas: O = 16; S = 32; Zn = 65’4.

Solución

a) Se escribe la ecuación ajustada:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

Como M_m (Zn) = 65'4 g, los moles de zinc serán:

$$\text{Moles Zn} = \frac{10\ g}{65'4\ g/mol} = 0'15$$

La relación estequiométrica: 1 mol de Zn produce 1 mol de H_2:

$$\text{Moles de Zn} = \text{moles de } H_2 = 0'15$$

Despejando el volumen de la ecuación de los gases perfectos, y expresando la presión en atmósferas (1 atm. = 760 mm Hg) y la temperatura en grados absolutos:

$$p = \frac{740}{760} = 0'974\ atm.$$

$$T = 273 + 27 = 300\ K$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{0'15\ moles \times 0'082\ atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 300\ K}{0'974\ atm} = 3'8\ L$$

b) Relación estequiométrica: 1 mol de Zn produce 1 mol de $ZnSO_4$
M_m ($ZnSO_4$) = 161'4 g

Calculamos la cantidad teórica que se obtendría de sulfato de zinc de la siguiente expresión:

$$\frac{1\ mol\ de\ Zn}{161'4\ g\ ZnSO_4} = \frac{0'15\ moles}{x}\ ;\ x = 24'21\ g\ ZnSO_4$$

Como el rendimiento es del 80%, la cantidad que se obtendrá, será:

24'21 g x 0'80 = 19'37 g de $ZnSO_4$

Problema 21

Se prepara ácido clorhídrico por calentamiento de una mezcla de cloruro de sodio con ácido sulfúrico concentrado, según la reacción (sin ajustar):

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

Calcule:
a) La masa, en gramos, de ácido sulfúrico del 90% de riqueza en peso que será necesario para producir 1 Tm de disolución concentrada de ácido clorhídrico del 42% en peso.
b) La masa de cloruro de sodio consumida en el proceso.
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23; S = 32; Cl = 35'5.

Solución

a) Se escribe la reacción ajustada:

$$2\ NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\ HCl$$

Relación estequiométrica: 1 mol de H_2SO_4 produce 2 moles de HCl
Se calcula la masa de ácido clorhídrico que hay en 1 Tm al 42% en peso:

nº Kg HCl = 1000 Kg x 0'42 = 420 Kg de HCl

Por tanto, la masa de ácido sulfúrico necesaria para producir esos 420 Kg de ácido clorhídrico, será:

$M_m\ (H_2SO_4) = 98\ g$; $M_m\ (HCl) = 36'5\ g$

$$\frac{98\ g\ H_2SO_4}{2\ x\ 36'5\ g\ HCl} = \frac{x}{420000\ g}\ ;\ x = 563836\ g\ de\ H_2SO_4\ puro$$

Como el ácido sulfúrico del que se dispone es del 90% de riqueza en peso, la cantidad del mismo que contiene 563.836 g de ácido sulfúrico puro, será:

$$n^o\ g\ H_2SO_4\ del\ 90\% = 5638836\ g\ x\ \frac{100}{90} = 626484\ g\ de\ H_2SO_4$$

b) relación estequiométrica: 1 mol de H_2SO_4 consume 2 moles de NaCl
La masa de cloruro de sodio consumida al reaccionar con 563836 g de ácido sulfúrico será:

$M_m\ (NaCl) = 58'5\ g$

$$\frac{98\ g\ H_2SO_4}{2\ x\ 58'5\ g\ NaCl} = \frac{563836\ g}{x}\ ;\ x = 673151\ g\ de\ NaCl$$

Problema 22

En el proceso de formación de agua a partir de sus elementos:
a) Calcule la masa de agua, en gramos que se forman a partir de 20 g de hidrógeno y 60 g de oxígeno.
b) ¿Qué reactivo se encuentra en exceso y en qué cantidad?
c) Si el agua formada se encuentra a 120 ºC y 1 atm de presión, calcule el volumen que ocupa.
Datos. R = 0'082 atm L K^{-1} mol^{-1}. Masas atómicas: H = 1; O = 16

Solución

a) Se escribe la ecuación ajustada:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

Relación estequiométrica: 2 moles de H_2 producen 2 moles de H_2O
1 mol de O_2 produce 2 moles de H_2O
2 moles de H_2 consumen 1 mol de O_2

Calculamos el reactivo que está en exceso respecto del otro, puesto que el reactivo que está en menor cantidad es el que limita la cantidad de agua que se va a obtener. Así, la cantidad de oxígeno necesaria para reaccionar con 20 g de hidrógeno será:

$M_m\ (H_2) = 2\ g$; $M_m\ (O_2) = 32\ g$; $M_m\ (H_2O) = 18\ g$

$$\frac{2 \times 2\ g\ H_2}{32\ g\ O_2} = \frac{20\ g}{x}\ ;\ x = 160\ g\ de\ O_2$$

Como sólo hay 60 g de oxígeno, éste es el reactivo limitante y la masa de agua que se forma, será:

$$\frac{32\ g\ O_2}{36\ g\ H_2O} = \frac{60\ g}{x}\ ;\ x = 67'5\ g\ de\ H_2O$$

b) El reactivo en exceso, como hemos calculado en el apartado anterior, es el hidrógeno y la cantidad de éste que reacciona con los 60 g de oxígeno que se consumen totalmente, será:

$$\frac{32\ g\ O_2}{2 \times 2\ g\ H_2} = \frac{60\ g}{x}\ ;\ x = 7'5\ g\ de\ H_2$$

Por tanto, el exceso será:
nº g H_2 = 20 g - 7'5 g = 12'5 g de H_2 en exceso

c)Aplicando la ecuación de los gases perfectos y despejando el volumen:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$$

$T = 273 + 120 = 393\ K$

Como $M_m\ (H_2O) = 18\ g$, el número de moles de agua obtenidos es:

$$moles\ de\ H_2O = \frac{67'5\ g}{18\ g/mol} = 3'75$$

$$V = \frac{3'75\ moles\ x\ 0'082\ atm \cdot L/K \cdot mol\ x\ 393\ K}{1\ atm} = 120'8\ L$$

Problema 23

En la reacción:

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

a) ¿Qué masa de cloruro de plata puede obtenerse a partir de 100 mL de nitrato de plata 0’5 M y 100 mL de cloruro de sodio 0’4 M?
b) Calcule la cantidad de reactivo en exceso que queda sin reaccionar, expresada en gramos.
Datos. Masas atómicas: N = 14; O = 16; Na = 23; Cl = 35’5; Ag = 108.

Solución

a) La ecuación química ya esta ajustada.

Relación estequiométrica: 1 mol de NaCl reacciona con 1 mol de $AgNO_3$
1 mol de NaCl produce 1 mol de AgCl
1 mol de $AgNO_3$ produce 1 mol de AgCl
Los moles de nitrato de plata que hay en 100 mL, 0’5 M, serán:

nº moles $AgNO_3$ = M x V = 0’5 moles/L x 0’1 L = 0’05 moles

Los moles de cloruro de sodio que hay en 100 mL, 0’4 M, serán:
nº moles NaCl = 0’4 moles/L x 0’1 L = 0’04 moles
Por tanto, de acuerdo con la relación estequiométrica el reactivo limitante es el cloruro de sodio, luego la masa de cloruro de plata que se puede obtener, será:

M_m (AgCl) = 143’5 g

$$\frac{1\ mol\ NaCl}{143'5\ g\ AgCl} = \frac{0'04\ moles}{x}\ ;\ x = 5'74\ g\ de\ AgCl$$

b) En el apartado anterior se ha calculado que tenemos 0’05 moles de nitrato de plata y 0’04 moles de cloruro de sodio (reactivo limitante) y que por la relación estequiométrica reaccionan 0’04 moles de nitrato de plata con los 0’04 moles de cloruro de sodio y por tanto, queda un exceso de 0’01 moles de nitrato de plata.

M_m ($AgNO_3$) = 170 g
nº g $AgNO_3$ en exceso = 0'01 mol x 170 g/mol = 1'7 g de $AgNO_3$

Problema 24

Se mezclan 20 g de cinc puro con 200 mL de ácido clorhídrico 6 M. Cuando termina el desprendimiento de hidrógeno:
a) ¿Qué quedará en exceso, cinc o ácido?
b) ¿Qué volumen de hidrógeno, medido a 27ºC y a la presión de 760 mm de mercurio se habrá desprendido?
Datos. R = 0'082 atm·L· K^{-1} ·mol^{-1}. Masas atómicas: H = 1; Cl = 35'5; Zn = 65'4.

Solución

a) Se escribe la ecuación y se ajusta:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Relación estequiométrica: 1 mol de Zn reacciona con 2 moles de HCl
Calculamos los moles de Zn:

M_m (Zn) = 65'4 g

$$\text{moles de Zn} = \frac{20\ g}{65'4\ g/mol} = 0'31\ \text{moles}$$

Calculamos también los moles de HCl:

Nº moles HCl = 6 moles/L x 0'2 L = 1'2 moles

Calculamos, considerando la relación estequiométrica, la cantidad de ácido clorhídrico necesario para que reaccionen con 0'31 moles de Zn:

$$\frac{1\ mol\ Zn}{2\ moles\ HCl} = \frac{0'31\ moles}{x}\ ;\ x = 0'62\ \text{moles de HCl}$$

Reacciona todo el Zn gastando 0'62 moles de ácido clorhídrico de los 1'2 moles presentes. Por tanto, el reactivo en exceso es el ácido clorhídrico.

b) Relación estequiométrica: 1 mol de Zn produce un mol de H_2

Como han reaccionado 0'31 moles de zinc, se obtendrán 0'31 moles de hidrógeno. Para calcular el volumen aplicamos la ecuación de los gases perfectos:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$$

p = 760 mm Hg = 1 atm.
T = 273 + 27 = 300 K

$$V = \frac{0'31 \text{ moles x } 0'082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \text{ x } 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 7'6 \text{ L}$$

Problema 25

a) Calcule la molaridad de una disolución de HNO_3 del 36% de riqueza en peso y densidad 1'22 g/mL.
b) ¿Qué volumen de ese ácido debemos tomar para preparar 0'5 L de disolución 0'25 M?
Datos. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16;

Solución

a) El dato de 36% de riqueza en peso indica que hay 36 g de soluto (HNO_3) contenidos en 100 g de disolución. El volumen de 100 g de disolución, será:

$$d = \frac{m}{V} \ ; \ V = \frac{100 \text{ g}}{1'22 \text{ g/mL}} = 81'97 \text{ mL}$$

Dividiendo la masa de soluto entre su masa molar tendremos el número de moles de soluto:

M_m (HNO_3) = 63 g

$$n^o \text{ moles } HNO_3 = \frac{36 \text{ g}}{63 \text{ g/mol}} = 0'57 \text{ moles de } HNO_3$$

Por tanto, la molaridad será:

$$M = \frac{0'57 \text{ moles } HNO_3}{0'082 \text{ L}} = 6'95$$

b) Calculamos los moles de HNO_3 necesarios para preparar 0'5 litros de disolución 0'25 M:

$$\frac{0'25 \text{ moles } HNO_3}{1 \text{ L}} = \frac{x}{0'5 \text{ L}} \ ; \ x = 0'125 \text{ moles de } HNO_3$$

El volumen de disolución de ácido nítrico 6'95 molar que contiene 0'125 moles de HNO_3, será:

$$\frac{6'95 \text{ moles } HNO_3}{1000 \text{ mL disolución}} = \frac{0'125 \text{ moles}}{V} \text{ ; } V = 18 \text{ mL}$$

Problema 26

Dada la siguiente reacción química:

$$2\ AgNO_3 + Cl_2 \rightarrow N_2O_5 + 2\ AgCl + ½\ O_2$$

Calcule:

a) Los moles de N_2O_5 que se obtienen a partir de 20 g de $AgNO_3$.

b) El volumen de oxígeno obtenido, medido a 20 ºC y 620 mm de mercurio.

Datos. R = 0'082 atm· L· K^{-1} ·mol^{-1}. Masas atómicas: N=14; O=16; Ag=108.

Solución

a) Para calcular el número de moles de pentóxido de dinitrógeno se tendrá en cuenta la relación estequiométrica: 2 moles de $AgNO_3$ producen 1 mol de N_2O_5 , y por tanto:

M_m ($AgNO_3$) = 170 g

$$\frac{2 \text{ x } 170 \text{ g } AgNO_3}{1 \text{ mol de } N_2O_5} = \frac{20 \text{ g}}{x} \text{ ; } x = 0'06 \text{ moles de } N_2O_5$$

b) Calculamos primero el número de moles de oxígeno teniendo en cuenta la relación estequiométrica: 2 moles de $AgNO_3$ producen 0'5 moles de O_2

$$\frac{2 \text{ x } 170 \text{ g } AgNO_3}{0'5 \text{ moles } O_2} = \frac{20 \text{ g}}{x} \text{ ; } x = 0'03 \text{ moles de } O_2$$

Aplicando la ecuación de los gases ideales y despejando el volumen:

$$V = \frac{0'03 \text{ moles x } 0'082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \text{ x } 293 \text{ K}}{\frac{620}{760} \text{ atm}} = 0'883 \text{ L de } O_2$$

Problema 27

Una disolución de HNO_3 15 M tiene una densidad de 1'40 g/mL. Calcule:

a) La concentración de dicha disolución en tanto por ciento en masa de HNO_3.

b) El volumen de la misma que debe tomarse para preparar 10 L de disolución de HNO_3 0'05 M.
Datos. Masas atómicas: N = 14; O = 16; H = 1

Solución

a) Calculamos la masa de soluto en un litro de disolución:

$M_m (HNO_3) = 63$ g

m = 15 moles x 63 g/mol = 945 g

Calculamos la masa de un litro de disolución:

m = 1000 mL x 1'40 g/mL = 1400 g

$$\%\ en\ masa = \frac{masa\ HNO_3}{masa\ de\ disolución}\ x\ 100 = \frac{945}{1400}\ x\ 100 = 67'5\%$$

b) Para calcular el volumen pedido debemos calcular primero los moles de soluto necesarios para preparar los 10 litros de disolución 0'05 M

nº moles = 0'05 moles/L x 10 L = 0'5 moles de HNO_3

Como en un litro de la disolución concentrada hay 15 moles de HNO_3, el volumen que debe tomarse para preparar la disolución 0'05 M, será:

$$\frac{1000\ mL\ disolución}{15\ moles\ HNO_3} = \frac{V}{0'5\ moles}\ ;\ V = 33'33\ mL$$

Problema 28

Dada una disolución acuosa de HCl 0'2 M, calcule:
a) Los gramos de HCl que hay en 20 mL de dicha disolución.
b) El volumen de agua que habrá que añadir a 20 mL de HCl 0'2 M, para que la disolución pase a ser 0,01 M. Suponga que los volúmenes son aditivos.
Datos. Masas atómicas: H = 1; Cl = 35'5.

Solución

a) Calculamos los gramos de HCl que hay en 0'2 moles de HCl:

M_m (HCl) = 36'5 g
nº gramos HCl = 0'2 moles x 36'5 g/mol = 7'3 g de HCl
Por tanto, en 20 mL de la disolución la masa será:

$$\frac{7'3 \text{ g HCl}}{1000 \text{ mL}} = \frac{x}{20 \text{ mL}} \text{ ; } x = 0'146 \text{ g HCl}$$

b) El número de moles de HCl en los 20 mL de la disolución 0'2 M, será:

$$\text{nº moles HCl} = \frac{0'146 \text{ g HCl}}{36'5 \text{ g/mol}} = 0'004 \text{ moles HCl}$$

El volumen de disolución 0'01 M, será:

$$V = \frac{0'004 \text{ moles HCl}}{0'01 \text{ moles HCl/L}} = 0'4 \text{ L}$$

Por tanto, el volumen de agua que habrá que añadir, será:
400 mL - 20 mL = 380 mL

Problema 29

El níquel reacciona con ácido sulfúrico según:

$$Ni + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + H_2$$

a) Una muestra de 3 g de níquel impuro reacciona con 2 mL de una disolución de ácido sulfúrico 18 M. Calcule el porcentaje de níquel en la muestra.
b) Calcule el volumen de hidrógeno desprendido, a 25 ºC y 1 atm, cuando reaccionan 20 g de níquel puro con exceso de ácido sulfúrico.
Datos: R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}. Masa atómica: Ni = 58'7

Solución

a) Calculamos los moles de ácido sulfúrico en 2 mL (0'002 L) de la disolución:

nº moles H_2SO_4 = 18 moles/L x 0'002 L = 0'036 moles de H_2SO_4

De la estequiometría de la reacción, el número de moles de ácido sulfúrico consumidos es igual al número de moles de níquel consumidos, por tanto la masa del níquel en la muestra será:

M_m (Ni) = 58'7 g

nº gramos Ni = 0'036 moles x 58'7 g/mol = 2'11 g de Ni

El porcentaje de Ni en la muestra de 3 g será:

$$\% \text{ de niquel} = \frac{2'11}{3} \text{ x } 100 = 70'3 \ \%$$

b) Relación estequiométrica: 1 mol de Ni produce 1 mol de H_2

Calculamos los moles de hidrógeno que se obtienen:

$$\frac{58'7 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol } H_2} = \frac{20 \text{ g Ni}}{x} \ ; \ x = 0'34 \text{ moles } H_2$$

Despejando el volumen de la ecuación de los gases perfectos:

$$V = \frac{0'34 \text{ moles x } 0'082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \text{ x } (273 + 25) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 8'31 \text{ L de } H_2$$

Problema 30

a) Calcule la cantidad de sulfato de sodio del 80% de riqueza en peso, necesaria para preparar 500 mL de una disolución 0'1 M en ión sodio (Na^+).
b) Qué cantidad habría que pesar si el sulfato de sodio estuviera decahidratado y tuviera un 60% de riqueza en peso?
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23; S = 32.

Solución

a) Los moles de sodio necesarios para preparar 500 mL de una disolución 0'1 M en ión sodio, serán:

$$\frac{0'1 \text{ moles } Na^+}{1 \text{ L}} = \frac{x}{0'5 \text{ L}} \ ; \ x = 0'05 \text{ moles } Na^+$$

Sabiendo la cantidad de sodio necesaria calculamos la cantidad de sulfato de sodio:

M_m *(Na_2SO_4) = 142 g*

$$\frac{142 \text{ g } Na_2SO_4}{2 \text{ moles } Na^+} = \frac{x}{0'05 \text{ moles}} \ ; \ x = 3'55 \text{ g de } Na_2SO_4 \text{ puro}$$

Como la riqueza en peso de la sal es del 80%:

$$n^o \text{ gramos de } Na_2SO_4 = 3'55 \text{ g x } \frac{100}{80} = 4'44 \text{ g de } Na_2SO_4$$

b) Si la fuente de sodio fuese en vez de la sal anhidra la decahidratada, la cantidad necesaria sería:

$$M_m\ (Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O) = 322\ g$$

$$\frac{322 \text{ g } Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O}{2 \text{ moles } Na^+} = \frac{x}{0'05 \text{ moles}}\ ;\ x = 8'05 \text{ g de } Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O \text{ puro}$$

Como la riqueza en peso de esta sal anhidra es del 60%:

$$n^o \text{ g } Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O = 8'05 \text{ x } \frac{100}{60} = 13'42 \text{ g de } Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$$

Problema 31

El carbonato de sodio se puede obtener por descomposición térmica del bicarbonato de sodio, según la reacción:

$$2\ NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Se descomponen 50 g de bicarbonato de sodio de un 98% de riqueza en peso. Calcule:
a) El volumen de CO_2 desprendido, medido a 25ºC y 1´2 atm.
b) La masa, en gramos, de carbonato sódico que se obtiene.
Datos. R = 0'082 atm. L. K^{-1} mol^{-1}. Masas atómicas: Na = 23; H = 1; C = 12; O = 16.

Solución

a) Como la riqueza es del 98%, la cantidad de bicarbonato de sodio será:

$$\text{Masa de } NaHCO_3 = 50 \text{ g x } 0'98 = 49 \text{ g } NaHCO_3$$

Calculamos el volumen de dióxido de carbono desprendido en condiciones normales:

$$M_m\ (NaHCO_3) = 84\ g$$

$$\frac{2 \text{ x } 84 \text{ g } NaHCO_3}{22'4 \text{ L } CO_2} = \frac{49 \text{ g}}{V}\ ;\ V = 6'5 \text{ L}$$

Este volumen en las condiciones del problema será:

$$\frac{P_o \cdot V_o}{T_o} = \frac{P \cdot V}{T}$$

$$\frac{1\ atm \times 6'5\ L}{273\ K} = \frac{1'2\ atm \times V}{(273 + 25)\ K}\ ;\ V = 5'9\ L$$

Este apartado, también se puede resolver calculando el número de moles de dióxido de carbono producido:

Relación estequiométrica: 2 moles de $NaHCO_3$ producen 1 mol de CO_2

$$\frac{2 \times 84\ g\ NaHCO_3}{1\ mol\ CO_2} = \frac{49\ g}{x}\ ;\ x = 0'29\ moles\ CO_2$$

Despejando el volumen de la ecuación de los gases perfectos:

$$V = \frac{0'29\ moles \times 0'082\ atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times (273 + 25)\ K}{1'2\ atm} = 5'9\ L$$

b) Relación estequiométrica: 2 moles de $NaHCO_3$ producen 1 mol de Na_2CO_3
M_m (Na_2CO_3) = 106 g

$$\frac{2 \times 84\ g\ NaHCO_3}{106\ g\ Na_2CO_3} = \frac{49\ g}{x}\ ;\ x = 30'9\ g\ Na_2CO_3$$

Problema 32

Al tratar 5 g de galena con ácido sulfúrico se obtienen 410 cm^3 de H_2S, medidos en condiciones normales, según la ecuación:

$$PbS + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2S$$

Calcule:
a) La riqueza de la galena en PbS.
b) El volumen de ácido sulfúrico 0’5 M gastado en esa reacción.
Datos. Masas atómicas: Pb = 207; S = 32.

Solución

a) La masa de galena que al reaccionar con ácido sulfúrico produce 0’41 L de H_2S, será:

M_m (PbS) = 239 g

$$\frac{239\ g\ PbS}{22'4\ L\ H_2S} = \frac{x}{0'41\ L}\ ;\ x = 4'4\ g\ PbS$$

La riqueza será: $\frac{4'4}{5}$ *x 100 = 88 %*

b) Relación estequiométrica: 1 mol de PbS reacciona con 1 mol de H_2SO_4

La masa de ácido sulfúrico que reacciona con 4'4 g de PbS será:

M_m (H_2SO_4) = 98 g

$$\frac{239\ g\ PbS}{98\ g\ H_2SO_4} = \frac{4'4\ g}{x}\ ;\ x = 1'8\ g\ H_2SO_4$$

$$moles\ H_2SO_4 = \frac{1'8\ g\ H_2SO_4}{98\ g/mol} = 0'018\ moles$$

Por tanto, el volumen gastado será:

$$\frac{0'5\ moles\ H_2SO_4}{1000\ mL} = \frac{0'018\ moles}{V}\ ;\ V = 36\ mL$$

Problema 33

Cuando se calienta clorato de potasio ($KClO_3$) se descompone en cloruro de potasio y oxígeno.
a) Calcule la cantidad de clorato de potasio del 80% de riqueza en peso, que será necesario para producir 1 kg de cloruro de potasio.
b) ¿Cuántos moles de oxígeno se producirán y qué volumen ocuparán en condiciones normales?
Datos. R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}. Masas atómicas: O = 16; Cl = 35'5; K = 39.

Solución

a) Escribimos la ecuación química ajustada:

$$2KClO_3 \rightarrow 3O_2 + 2KCl$$

Relación estequiométrica: 2 moles de $KClO_3$ producen 2 moles de KCl

M_m ($KClO_3$) = 122'5 g ; M_m (KCl) = 74'5 g ; M_m (O_2) = 32 g

Calculamos la cantidad de clorato de potasio puro necesario para producir un Kg de cloruro de potasio:

$$\frac{2 \times 122'5 \text{ g } KClO_3}{2 \times 74'5 \text{ g } KCl} = \frac{x}{1000 \text{ g}} \; ; \; x = 1644'3 \text{ g } KClO_3 \text{ puro}$$

Como la riqueza en peso de la sal es del 80%:

$$n^o \text{ g } KClO_3 = 1644'3 \text{ g} \times \frac{100}{80} = 2055'4 \text{ g de } KClO_3$$

b) Relación estequiométrica: 2 moles de KCl se obtienen junto a 3 moles de O_2
Los moles de KCl contenido en 1 Kg de esta sal serán:

$$n^o \text{ moles KCl} = \frac{1000 \text{ g}}{74'5 \text{ g/mol}} = 13'4 \text{ moles}$$

Calculamos los moles de oxígeno que se producen:

$$\frac{2 \text{ moles KCl}}{3 \text{ moles } O_2} = \frac{13'4 \text{ moles}}{x} \; ; \; x = 20'1 \text{ moles de } O_2$$

Para calcular el volumen que ocupa aplicamos la ecuación de los gases perfectos:

$$V = \frac{20'1 \text{ moles} \times 0'082 \text{ atm} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 450 \text{ L}$$

Problema 34

El sulfato de sodio y el cloruro de bario reaccionan en disolución acuosa para dar un precipitado blanco de sulfato de bario según la reacción:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2 \; NaCl$$

a) ¿Cuántos gramos de $BaSO_4$ se forman cuando reaccionan 8'5 mL de disolución de sulfato de sodio 0'75 M con exceso de cloruro de bario?
b) ¿Cuántos mL de cloruro de bario de concentración 0'15 M son necesarios para obtener 0'6 g de sulfato de bario?
Datos. Masas atómicas: O = 16; S = 32; Ba = 137

Solución

a) Relación estequiométrica: 1 mol de Na_2SO_4 produce 1 mol de $BaSO_4$

Los moles de sulfato de sodio en 8'5 mL de disolución 0'75 M, serán:

nº moles Na_2SO_4 = 0'75 moles/L x 0'0085 L = $6'4 \cdot 10^{-3}$ moles

Calculamos los gramos de sulfato de bario:
M_m ($BaSO_4$) = 233 g

$$\frac{1 \text{ mol de } Na_2SO_4}{233 \text{ g } BaSO_4} = \frac{6'4 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{x} \text{ ; } x = 1'491 \text{ g } BaSO_4$$

b) Relación estequiométrica: 1 mol de $BaCl_2$ produce 1 mol de $BaSO_4$

Calculamos los moles de cloruro de bario necesarios para obtener 0'6 g de sulfato de bario:

$$\frac{1 \text{ mol de } BaCl_2}{233 \text{ g } BaSO_4} = \frac{x}{0'6 \text{ g}} \text{ ; } x = 2'58 \cdot 10^{-3} \text{ moles } BaCl_2$$

El volumen de disolución de cloruro de bario 0'15 M, será:

$$V = \frac{2'58 \cdot 10^{-3} \text{ moles}}{0'15 \text{ moles/L}} = 0'017 \text{ L} = 17 \text{ mL}$$

Problema 35

Se disuelven 5 gramos de nitrato de plata impuro en 500 mL de agua. Si al añadir a esta disolución 20 mL de otra disolución de ácido clorhídrico de densidad 1'07 g/cm^3 y riqueza del 4% en peso, precipita toda la plata como cloruro de plata, calcule:
a) La riqueza de la muestra de nitrato de plata.
b) La molaridad del ácido clorhídrico.
Datos. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16; Cl = 35'5; Ag = 108

Solución

a) Escribimos la ecuación ajustada:

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl + HNO_3$$

El número de moles de ácido clorhídrico en los 20 mL será:
m = d · V = 1’07 g/mL x 20 mL = 21’4 g de disolución de HCl
Como la riqueza de esta disolución en HCl es del 4 %:

nº gramos HCl = 21’4 g HCl x 0’04 = 0’856 g de HCl

Como M_m *(HCl) = 36’5 g*

$$n^o \text{ moles HCl} = \frac{0'856\ g}{36'5\ g/mol} = 0'023 \text{ moles}$$

Como la relación estequiométrica nos dice que 1 mol de $AgNO_3$ *reacciona con 1 mol de HCl, la masa de nitrato de plata en la muestra será:*
M_m *(*$AgNO_3$*) = 170 g*
nº gramos $AgNO_3$ *= 0’023 moles x 170 g/mol = 3’91 g de* $AgNO_3$
Por tanto, la riqueza en nitrato de plata de la muestra, será:

$$\frac{5\ g\ muestra}{3'91\ g\ AgNO_3} = \frac{100\ g}{x}\ ;\ x = 78'2\ \%$$

b) Del apartado anterior sabemos que en 20 mL de disolución hay 0’023 moles de ácido clorhídrico, luego la molaridad será:

$$M = \frac{0'023\ moles}{0'020\ L} = 1'15\ M$$

Problema 36

Cuando se añade agua a 100 g de carburo de calcio se forma gas acetileno (etino), según la reacción:

$$CaC_2\ (s) + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\ (ac) + C_2H_2\ (g)$$

a) Calcule los gramos de acetileno que se obtendrán
b) Si se quema el gas acetileno obtenido, calcular los litros de dióxido de carbono que se formarán medidos en condiciones normales.
Datos. R = 0’082 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16; Ca = 40.

Solución

a) Relación estequiométrica: 1 mol de CaC_2 *produce 1 mol de* C_2H_2

M_m *(*CaC_2*) = 64 g ;* M_m *(*C_2H_2*) = 26 g*

La masa de acetileno será:

$$\frac{64\ g\ CaC_2}{26\ g\ C_2H_2} = \frac{100\ g}{x}\ ;\ x = 40'63\ g\ C_2H_2$$

b) Escribimos la ecuación ajustada de combustión del acetileno:

$$C_2H_2 + 5/2\ O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$$

Relación estequiométrica: *1 mol de C_2H_2 produce 2 moles de CO_2*

$$\frac{26\ g\ C_2H_2}{2\ moles\ CO_2} = \frac{40'63\ g}{x}\ ;\ x = 3'13\ moles\ CO_2$$

Despejando V de la ecuación de los gases perfectos:

$$V = \frac{3'13\ moles\ x\ 0'082\ atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}\ x\ 273\ K}{1\ atm} = 70\ L$$

Al ser en condiciones normales, también puede resolverse aplicando el concepto de volumen molar:

$$\frac{26\ g\ C_2H_2}{2\ x\ 22'4\ L\ CO_2} = \frac{40'63\ g}{V}\ ;\ V = 70\ L\ de\ CO_2$$

Problema 37

Una mezcla de 100 cm^3 de metano y etano arde completamente con 320 cm^3 de oxígeno, según:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$
$$C_2H_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Calcule:
a) El volumen de cada gas en la mezcla.
b) Las fracciones molares de cada gas.

Solución

a) *x = mL de metano; y = mL de etano*
x + y = 100
Las reacciones después de igualadas son las siguientes:

$$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$$

C_2H_6 + (7/2) O_2 → 2 CO_2 + 3 H_2O

La otra ecuación para formar el sistema de ecuaciones la extraemos de las ecuaciones anteriores.
x mL de metano se queman con 2 x mL de oxígeno
y mL de etano se queman con 3'5 x mL de oxígeno
En consecuencia, 2 x + 3'5 y = 320
Resolviendo este sistema de ecuaciones, se llega a x = 20 mL de metano e y = 80 mL de etano.

b) Las fracciones molares vienen dadas por:
f_{molar} = 20 mL / 100 mL = 0'2 para el metano.
f_{molar} = 80 mL / 100 mL = 0'8 para el etano.

Problema 38

Cuando se tuesta una cierta cantidad de pirita, según:

$$2\ FeS_2 + 11/2\ O_2 \rightarrow 4\ SO_2 + Fe_2O_3$$

el dióxido de azufre obtenido produce 1000 L de H_2SO_4 8 M. Teniendo en cuenta que el rendimiento de la reacción global es del 100 %, calcule:

a) El número de kg de pirita necesarios para generar esa cantidad de ácido sulfúrico, suponiendo que la pirita es pura.
b) El porcentaje de impureza de la pirita si se han usado 1000 kg de mineral para producir esa cantidad de ácido sulfúrico.

Datos. Masas atómicas: S = 32; Fe = 55'85.

Solución

a) De la ecuación se desprende que 2 moles de FeS_2 producen 4 moles de SO_2 que a su vez generan 4 moles de H_2SO_4.
Por tanto, teniendo en cuenta que se han generado:
1000 L · 8 M = 1000 L · 8 mol · L^{-1} = 8000 moles de H_2SO_4
Y se deduce que han sido generados por 4000 moles de FeS_2.

A partir de aquí, se calcula los kg de compuesto:
4000 moles · (55'85 + 2 · 32 g · mol) = 4000 · 119'85 g · mol^{-1} =479400 g dividiendo por 1000, disponemos el resultado en kg.
Así, la masa de FeS_2 = 479'4 kg.

b) *Como se usan 1000 kg de pirita pero el mineral solo contiene una cantidad de FeS_2 que es de 479’4 kg, la diferencia nos dará la cantidad de impureza que lleva el mineral:*
Impureza de mineral = 1000 kg mineral – 479’4 kg FeS_2 = 520’6 kg.

El porcentaje de impureza es:

Porcentaje impureza=(520’6 kg impureza / 1000 kg mineral)·100 = 52’06 %

Tema 2

Estructura de la materia

2.1.- Estructura atómica

Aspectos Teóricos

2.1.1 Composición de los átomos

Los átomos están constituidos por tres tipos de partículas: protón, neutrón y electrón.

Los protones y neutrones forman el núcleo, que es donde se acumula, fundamentalmente, la masa del átomo y los electrones se distribuyen por la corteza del mismo.

*Un átomo se caracteriza por el número de protones del núcleo que coincide con el de electrones de la corteza. Si el número de protones y electrones no es el mismo, entonces el átomo queda cargado y se denomina ion. Los iones pueden ser positivos, mayor número de protones que de electrones, que se denominan **cationes** y negativos, mayor número de electrones que de protones, que se denominan **aniones**.*

2.1.2 Modelos atómicos

Los distintos modelos atómicos surgen para tratar de explicar las propiedades de los átomos y, en particular, sus espectros de emisión. A medida que se dispuso de nuevas tecnologías y se conocieron más propiedades de los átomos, iones y partículas que los forman, se fueron ampliando las teorías atómicas con el fin de poder explicar los nuevos fenómenos y propiedades.

En el nivel de este texto, el modelo atómico de Bohr, la ampliación de Sommerfeld y algunas aportaciones de la mecánica ondulatoria deberán ser suficientes para entender el átomo.

2.1.3 Teoría de Planck

N. Bohr resolvió los problemas que tenía la Física clásica al aplicarla al modelo planetario de Rutherford, apoyándose en la teoría cuántica de Planck.

Hay una serie de fenómenos, como la radiación del cuerpo negro, los espectros de emisión y el efecto fotoeléctrico que no podían ser explicados por la física clásica. Para explicarlos, Planck introdujo una teoría revolucionaria, en la que decía que la energía no podía ser absorbida ni emitida en forma continua, sino en cantidades discretas de valores específicos, que son múltiplos de una unidad fundamental, ***cuanto****, que corresponde a la menor cantidad posible de energía que se puede absorber o emitir. El valor de esta energía viene dada por la ecuación:*

$$E = h\nu$$

siendo h la constante de Planck, cuyo valor es $6'626 \cdot 10^{-34}$ *J·s.*

2.1.4 Modelo atómico de Borh-Sommerfeld

Rutherford había establecido un modelo atómico semejante al sistema planetario del sol, en el cual el sol sería el núcleo y los electrones los planetas. Este modelo tiene serios defectos, entre otros no explica por qué los electrones que giran alrededor del núcleo no se precipitan hacia el mismo.

N. Bohr aplicó la teoría de Planck a este modelo atómico, proponiendo una serie de postulados que resolvían los problemas del modelo anterior.

- *El* ***primer postulado*** *dice que el electrón puede girar en un cierto número de órbitas circulares o "estados estacionarios" alrededor del núcleo sin emitir energía radiante.*

- *El* ***segundo postulado*** *dice que sólo son posibles aquellas órbitas en las que el momento angular, L, de las mismas sea un múltiplo entero de* $h/2\pi$*.*

  $L = n \cdot h/2\pi$ *siendo n = 1, 2, 3, ...*

- *El* ***tercero*** *dice que cuando un electrón salta de una órbita a otra, absorbe o emite energía en forma de radiación electromagnética, cuya* ν *viene dada por la ecuación de Planck,* $\Delta E = h\nu$*.*

Las órbitas del modelo atómico de Bohr están caracterizadas por el valor de ***n*** *(llamado* ***número cuántico principal****) que cuantifica el valor del radio y de la energía de las órbitas permitidas.*

Así, la primera órbita tiene n = 1, la segunda, n = 2, etc.; los valores del radio de las órbitas están cuantizados de forma que $r = k\cdot n^2$, por lo que si la primera órbita tiene de radio a_1, $k = a_1$ ya que $a_1 = k\cdot 1^2$, siendo $a_1 = 0'53$ Å. Para la segunda órbita (n = 2), $a_2 = 4\ a_1$, para la tercera, $a_3 = 9\ a_1$, y así sucesivamente.

De igual modo, la energía del electrón en una órbita también está cuantizada por n, y toma el valor:

$E_n = -R/n^2$ *siendo* $R = 2'18 \cdot 10^{-18}$ J

El valor de E_n se considera negativo ya que se toma como cero la energía del electrón a distancia infinita del núcleo, en ese momento el electrón no pertenece al átomo, y al acercarse al mismo y ser atraído por éste desprenderá energía, que será la del electrón en esa órbita.

De la ecuación anterior se deduce que cuanto más cercanas estén las órbitas al núcleo, tendrán valores más negativos de energía, por lo que los electrones tenderán a ocupar las órbitas más cercanas al mismo.

Cuando un electrón salta de una órbita a otra, variará su energía en un valor ΔE, que vendrá dado por:

$$\Delta E = E_f - E_i = -R/n_f^2 + R/n_i^2 = R\,(1/n_i^2 - 1/n_f^2) = h\nu$$

Si $n_i > n_f$ el valor de ΔE es negativo, lo que indica que se desprende energía en forma de radiación electromagnética, cuya frecuencia viene dada por $\Delta E = h\nu$.

De esta forma explicó Bohr la causa de que los espectros de emisión de los átomos sean discontinuos, pues sólo se pueden emitir valores de ΔE que sean iguales a la diferencia de energía que hay entre distintas órbitas, pudiéndose calcular el valor de la frecuencia, ν, por una ecuación semejante a la deducida empíricamente por los espectroscopistas para calcular la frecuencia de las radiaciones de los espectros de emisión de los elementos.

*Cuando se pudieron utilizar espectroscopios de mayor poder resolutivo, se observó un desdoblamiento de las rayas únicas de los primeros espectros y esto le hizo a Sommerfeld ampliar el modelo de Bohr, indicando que no sólo podría haber órbitas circulares, sino también elípticas, para cuya definición hace falta introducir un segundo número cuántico, **l**, o **número cuántico secundario**, cuyos valores pueden ir desde cero hasta (n-1).*

No obstante, al observar un nuevo desdoblamiento en las rayas espectrales producido por la presencia de campos magnéticos (efecto Zeeman) o eléctricos (Stark),

hubo que introducir la posibilidad de que sólo fueran posibles unas ciertas orientaciones en el espacio, por la que habría que introducir un tercer número cuántico, $\boldsymbol{m_l}$*, que cuantifica estas orientaciones y puede tomar los valores de +l, +(l-1),...0...-(l-1), –l.*

El desdoblamiento de las líneas en un campo magnético débil, se justificó suponiendo que dentro de cada órbita, el electrón podía tener un giro sobre sí mismo en dos posibles sentidos, por lo que se introdujo un nuevo número cuántico, s, o de espín con valores de +1/2 ó –1/2, para cuantificar su momento cinético.

De esta forma, se puede definir al electrón mediante un conjunto de cuatro números cuánticos, n, l, m_l *y s.*

A pesar de todo, este modelo sólo es adecuado para interpretar las propiedades del átomo de hidrógeno y de los llamados hidrogenoides (núcleos rodeados de un solo electrón como el He^+*).*

Estos fallos se corrigieron mediante la aplicación del modelo mecano cuántico del electrón.

La teoría cuántica de Planck, la dualidad partícula-onda de De Broglie y el principio de incertidumbre de Heisemberg, constituyen la base de la mecánica cuántica.

2.1.5 Dualidad partícula-onda

A partir de que Einstein indicara que la luz podía tener propiedades de partícula y la posibilidad de la transformación de masa en energía y viceversa, calculada mediante su ecuación $E = mc^2$*, De Broglie pensó que las partículas también podrían mostrar propiedades de onda y aplicó su hipótesis de la dualidad de partícula y onda al electrón.*

Tras esta hipótesis, propuso calcular la longitud de onda asociada a un electrón mediante la aplicación de las fórmulas de Planck y Einstein: $E = h\nu$ *y* $E = mc^2$

$h\nu = mc^2 = h\,c/\lambda\,;\ \ \lambda = h/mc$

Cuando con posterioridad se difractaron electrones en cristales, se confirmó la hipótesis de De Broglie, observándose el comportamiento ondulatorio del electrón.

2.1.6.- Principio de incertidumbre

De acuerdo con la mecánica clásica, cabe la posibilidad de determinar simultáneamente la posición y la cantidad de movimiento (momento) de un cuerpo.

La aplicación del principio de Heisemberg al electrón considera que, debido a la naturaleza ondulatoria del electrón, no es posible determinar con precisión la posición del electrón y su momento, sino que debe haber una incertidumbre en sus medidas de forma

que el producto de la incertidumbre en la posición, Δx, por la incertidumbre en el momento, Δp, es

$$\Delta x \cdot \Delta p > h/4\pi$$

expresión que se conoce como ***principio de incertidumbre de Heisemberg.***

Como consecuencia de este principio, si se determina con precisión la energía de un electrón, no se puede localizarlo, sino que se habla de la probabilidad de encontrarlo en un lugar y tiempo determinado, de forma, que si la probabilidad de encontrarlo en un punto es alta, se dice que la densidad electrónica en ese punto también lo es.

2.1.7 Modelo ondulatorio del átomo

Se han desarrollado dos modelos matemáticos, debidos a Heisemberg y Schrödinger, para explicar el átomo de hidrógeno. Cualquiera de los dos desarrollos matemáticos superan la extensión de este texto. No obstante, se puede indicar que debido a los principios de la mecánica ondulatoria, basada en la hipótesis de De Broglie y en el principio de Heisemberg, no se puede situar al electrón en las órbitas del modelo clásico, sino que se define la probabilidad de encontrar el electrón en un punto.

Para explicar este concepto, supongamos que se pueden tomar fotografías de un electrón alrededor del núcleo. Al cabo de un tiempo y de tomar un número muy grande de fotografías en cada una de las cuales aparecerá el electrón como un punto, al superponer todas ellas se tendrá una imagen como la de la figura 2.1.1.

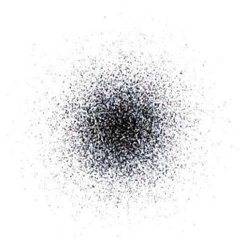


Figura 2.1.1

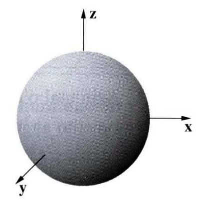


Figura 2.1.2

Esta nube es una representación de la densidad electrónica o probabilidad de encontrar al electrón en esta zona. A esta zona alrededor del núcleo dentro de la cual existe la máxima probabilidad de encontrar al electrón, se le define como el orbital donde se encuentra ese electrón. Como la densidad de la nube disminuye a medida que aumente la distancia al núcleo, es imposible abarcar el 100% de la probabilidad de encontrar al electrón, por lo que se definen los ***orbitales*** *como el espacio delimitado por una superficie*

dentro del cual se encuentra el 90% de la probabilidad de encontrar al electrón o, lo que es igual, de su densidad electrónica (figura 2.1.2).

La resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno implica la introducción de tres números cuánticos, n, l y m_l.
Estos números sólo pueden tomar una serie de valores determinados, de forma que para cada conjunto de tres valores existe una solución.

El primer número cuántico, ***n****, es el llamado* ***número cuántico principal*** *que sólo puede tener valores enteros y positivos*

$n = 1, 2, 3, 4,.....$

y determina el tamaño y energía del orbital.

El segundo, ***l****,* ***número cuántico del momento angular*** *y cuyos valores pueden ser*

$l = 0, 1, 2,..., (n-1)$

y determina la forma del orbital (en los átomos multielectrónicos, también determina la energía del subnivel energético) .

El tercero es el ***número cuántico magnético****,* $\mathbf{m_l}$*, que puede tomar los valores*

$m_l = -l, -(l-1), -(l-2)...0...(l-2), (l-1), l$

y determina la orientación del orbital.

Los valores de m_l *dependen de los de l y los de éste, a su vez, del valor de n.*

La mecánica ondulatoria sólo da lugar a tres números cuánticos para describir a los orbitales electrónicos. No obstante, se vio que el electrón se comporta como si girase sobre sí mismo, lo cual sugiere dos posibilidades de giro del electrón. Este giro está cuantificado por un cuarto número cuántico el ***de espín****,* $\mathbf{m_s}$*, que puede tomar los valores de +1/2 y –1/2.*

Todos los orbitales con el mismo valor de n pertenecen a la misma capa o nivel, y los que tienen los mismos valores de l, a la misma subcapa o subnivel.

A la capa con valor n = 1, se le llama capa ***K****; a la de n = 2, capa* ***L****; a la de n=3, capa* ***M****, y así sucesivamente.*

2.1.8 Orbitales atómicos

Los orbitales se nombran en función del valor de l, así para l = 0, el orbital se nombra ***orbital s****; para l = 1,* ***orbital p****; para l = 2,* ***orbital d****; para l = 3,* ***orbital f****; y para valores superiores se sigue el orden alfabético g, h,...*

Cada conjunto de valores de n, l y m_l *definen un orbital, si bien, para el átomo de hidrógeno todos los orbitales que tienen el mismo valor de n, tienen la misma energía. Esto*

indica que dentro de la misma capa (valor determinado de n), todas las subcapas tienen la misma energía, al igual que todos los orbitales dentro de la misma subcapa.

De acuerdo con lo dicho, el número de orbitales será:

			Nombre
$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	1s
$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$	2s
	$l = 1$	$m_l = 1$ $m_l = 0$ $m_l = -1$	2p
$n = 3$	$l = 0$	$m_l = 0$	3s
	$l = 1$	$m_l = 1$ $m_l = 0$ $m_l = -1$	3p
	$l = 2$	$m_l = 2$ $m_l = 1$ $m_l = 0$ $m_l = -1$ $m_l = -2$	3d

dentro de cada orbital se pueden localizar dos electrones, uno con valor de $m_s = +1/2$ *y otro con* $m_s = -1/2$.

Se observa que en la subcapa s (l = 0) sólo hay un orbital, en la subcapa p (l = 1) hay 3, en la subcapa d (l = 2), hay 5, etc...

Al representar las soluciones de la ecuación de Schrödinger para cada conjunto de números cuánticos se obtiene la forma de los distintos orbitales, que es la que aparece en la figura 2.1.3.

2.1.9 Átomos polielectrónicos

Ya se ha indicado que en el átomo de hidrógeno el valor de la energía de un orbital sólo depende del valor de ***n****. Así, todos los orbitales de la misma subcapa y todas las subcapas de la misma capa tienen la misma energía, es decir son degenerados.*

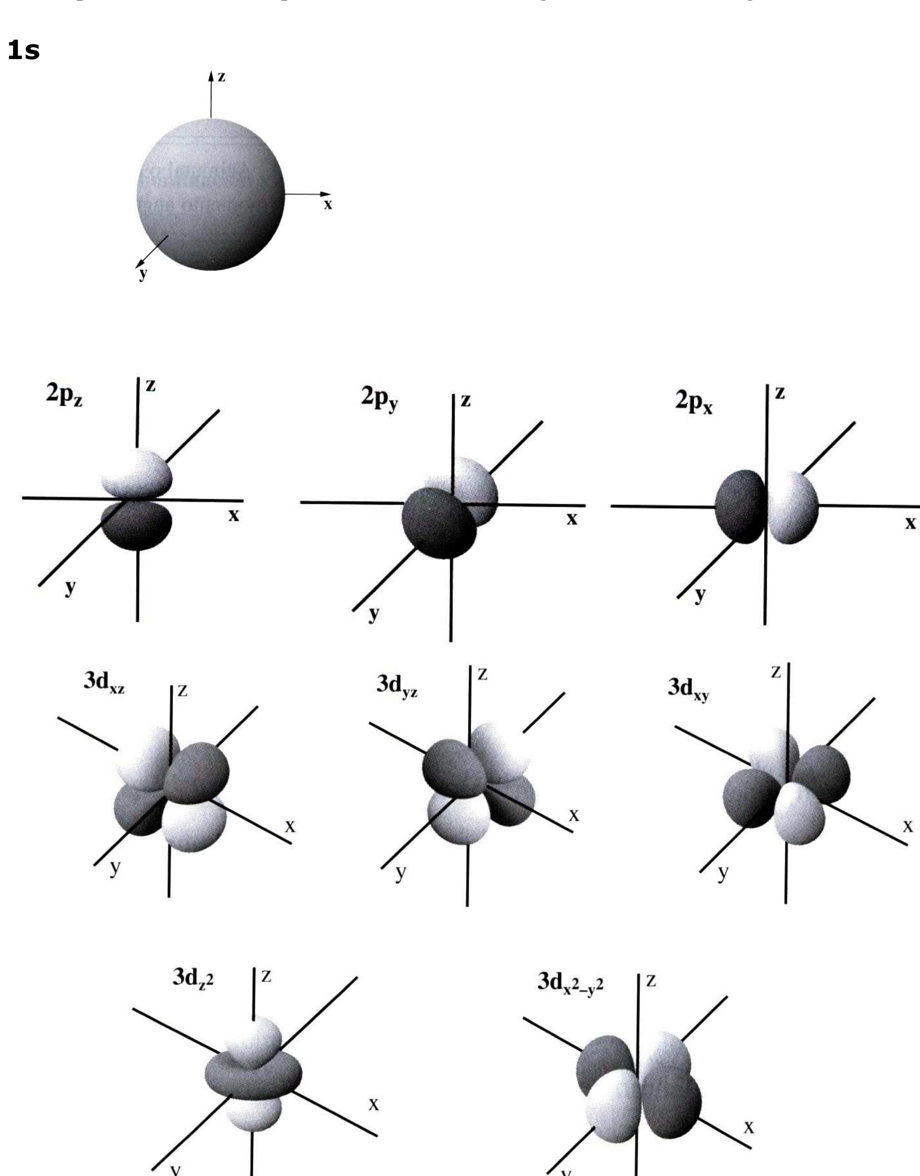


Figura 2.1.3

En los átomos polielectrónicos (átomos con más de un electrón) no ocurre esto, pues aparecen nuevos factores a tener en cuenta, como son las repulsiones interelectrónicas que modifican la energía de los orbítales y que da como resultado una disminución de la energía de un determinado orbital a medida que aumenta el número atómico.

No obstante, en los átomos multielectrónicos los orbitales son semejantes a los del hidrógeno y se definen mediante los mismos números cuánticos. La diferencia estriba en que ahora sólo aparecen como degenerados los orbitales de la misma subcapa, dependiendo la energía no sólo del valor de ***n****, sino también del valor de* ***l****. En un átomo multielectrónico por ejemplo en el nivel* ***n = 3*** *aparecen los subniveles 3s, 3p y 3d que tendrán diferente energía, aunque dentro de cada subnivel, por ejemplo todos los orbitales 3p, de un mismo átomo tendrán la misma energía.*

Para ver la configuración electrónica o distribución de los electrones en las distintas capas y subcapas, habrá que tener en cuenta que los electrones irán ocupando los orbitales de forma que la energía del átomo sea la menor posible.

El orden de llenado de los orbitales se ha determinado experimentalmente y, tal como se ha indicado, esta energía va a disminuir a medida que aumenta la carga nuclear (Z), pero no en la misma forma, por lo que se pueden establecer alteraciones en el orden, pudiendo ocurrir que un orbital de una capa con un determinado valor de n tenga menos energía que otro de la capa anterior.

El orden determinado, excepto para pocas excepciones es:

1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p <6s < 4f

cuyo orden se puede recordar de acuerdo con el siguiente esquema:

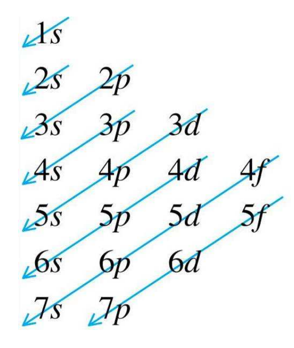


Figura 2.1.4

Además de este orden, hay que tener en cuenta los siguientes principios:

a) Principio de exclusión de Pauli

El principio indica que dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales.

*Como se ha indicado, cada orbital viene definido por un conjunto de valores de los números cuánticos **n, l y** m_l, por lo que en cada uno de ellos sólo podrá haber dos electrones uno con m_s = +1/2 y otro con m_s = -1/2. Es decir que cada orbital sólo puede estar ocupado por dos electrones y éstos han de tener sus espines opuestos, electrones apareados.*

b) Regla de Hund

En orbitales que tienen iguales valores de n y l, los electrones tenderán a ocupar orbitales con distintos valores de ml, y sus espines serán paralelos, es decir que en orbitales degenerados los electrones tienden a estar lo más desapareados posible.

Teniendo en cuenta estas reglas, para escribir la configuración electrónica de un elemento, se representan los subniveles identificados por su valor de n y l, y se le pone como superíndice el número de electrones del subnivel. Una vez asignados todos los electrones, se deben ordenar los subniveles dentro de su mismo nivel y por orden creciente de n, independientemente del orden de llenado.

Para escribir la configuración electrónica de iones se debe hacer de la siguiente forma:

- Para los aniones, se añade un número de electrones igual a la carga del mismo en el orbital que corresponda.

- Para los cationes, se deben retirar un número de electrones, igual a la carga del mismo, del orbital más externo del átomo, una vez ordenados en función del valor de n. (No salen los últimos electrones que han entrado en caso de no coincidir con el orbital de mayor energía).

Cuando la diferencia de energía entre dos orbitales sucesivos es muy pequeña, las repulsiones electrónicas hacen que se altere, en algunos casos, la configuración electrónica que debería aparecer. Así, para el Cromo su configuración electrónica debería ser: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^4\ 4s^2$, *sin embargo la configuración real es:* $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$.

La del ion O^{2-} *es:* $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ *y la del* Mn^{2+} *es:* $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5$.

2.1.10 Tabla Periódica

La Tabla Periódica, tal como la entendemos hoy, es un reflejo del orden de llenado de los orbitales al ir haciendo la configuración electrónica de los elementos. En ella están escritos los elementos en orden creciente de su número atómico, Z, y situados en el mismo grupo aquellos que tienen la misma configuración electrónica en su capa de valencia.

En ella, se llaman ***períodos*** *a las filas y* ***grupos*** *a las columnas. En los períodos, los elementos tienen el mismo valor de* ***n*** *en la capa de valencia y en los grupos la misma configuración electrónica con valores crecientes de* ***n****. Hay siete períodos, numerados del 1 al 7 y dieciocho grupos, nombrados del 1 al 18.*

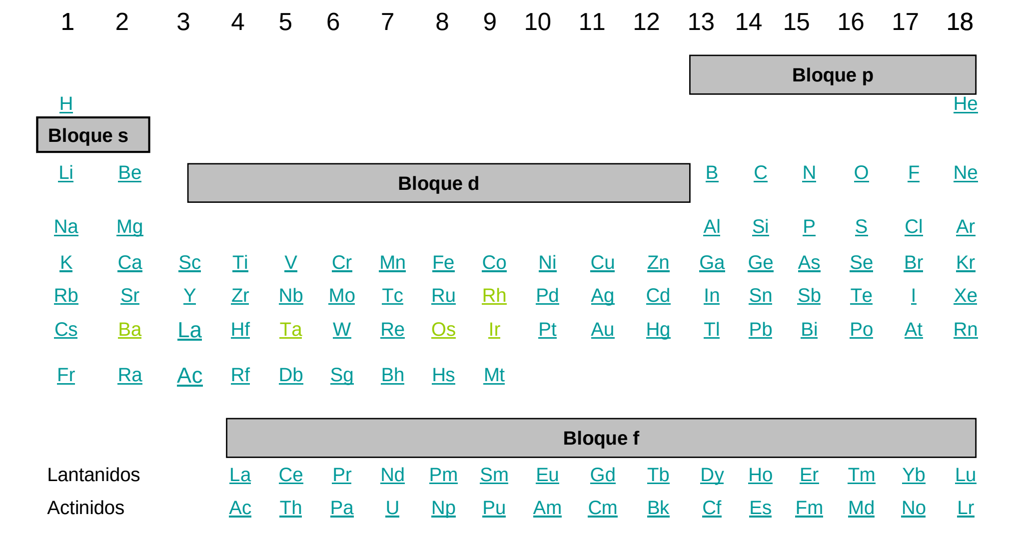


Figura 2.1.5

En la tabla periódica se pueden distinguir cuatro bloques, ***s, p, d*** *y* ***f****, en los que se llenan esos mismos orbitales.*

- ***Bloque s.*** *Está formado por los elementos que llenan los orbitales s, correspondientes al valor más alto de n. Está formado por los grupos 1 y 2, que tienen las configuraciones electrónicas* ns^1 *y* ns^2*, respectivamente.*

- ***Bloque p.*** *Se sitúan en él los elementos que llenan los orbitales np, siendo n el de valor más alto. Está formado por los grupos 13 al 18, con las configuraciones electrónicas* $ns^2 np^1$ *hasta* $ns^2 np^6$.

- ***Bloque d.*** *Está formado por los elementos que llenan los orbitales d del nivel (n-1). Forman este bloque los grupos 3 al 12 y sus configuraciones electrónicas van desde* $(n\text{-}1)d^1 ns^2$ *hasta* $(n\text{-}1)d^{10} ns^2$.

- ***Bloque f.*** *Lo componen los elementos que llenan los orbitales (n-2)f y está formado por los Lantánidos y Actínidos. Su configuración electrónica varía desde* $(n\text{-}2)f^1\ (n\text{-}1)s^2p^6d^1\ ns^2$ *hasta* $(n\text{-}2)f^{14}\ (n\text{-}1)s^2p^6d^1\ ns^2$.

En el grupo 18, se completa la llamada configuración de gas noble que, salvo para el He que tiene $1s^2$*, para los demás es* $ns^2 np^6$*. Por ello, para los períodos siguientes, se pueden escribir las configuraciones electrónicas resumiendo la del gas noble anterior y añadiendo los electrones situados en nuevos orbitales. Como ejemplo, el Mn se puede escribir como* $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$ *o bien como* $[Ar]\ 3d^5\ 4s^2$.

2.1.11 Propiedades Periódicas

Tal como se ha indicado, la Tabla Periódica refleja la periodicidad en la configuración electrónica de los elementos, por lo que cabe esperar una variación periódica de determinadas propiedades de los elementos que forman los grupos y los períodos.

- En los períodos, al avanzar hacia la derecha, aumenta en una unidad la carga nuclear y se añade un electrón a la corteza, pero estos electrones no apantallan con efectividad de una unidad a los electrones de la misma capa, por lo que los electrones de la capa de valencia serán cada vez más atraídos por la carga positiva del núcleo.

- En los grupos, al bajar en los mismos, los electrones entran cada vez en capas de mayor valor de n, por lo que irá aumentando su distancia al núcleo y por tanto, se sentirán menos atraídos.

Como consecuencia de ello, veamos cómo variarán algunas propiedades de los elementos.

- *Radio atómico*

De acuerdo con lo indicado, el radio de los átomos disminuirá al desplazarse hacia la derecha en un período y aumentará al bajar en un grupo.

- Energías de ionización

La energía de ionización, E. I., de un elemento es la energía necesaria para arrancar un mol de electrones a un mol de átomos de ese elemento cuando se encuentra en estado fundamental y gaseoso.

Como ya se ha indicado, el electrón que sale primero es el más externo (una vez escrita la configuración electrónica con todos los orbitales ordenados en orden creciente de n y para el mismo valor de n en orden creciente de valores de l).

Se puede arrancar más de un electrón y entonces se llamará segunda energía de ionización, tercera, etc. Lógicamente, al arrancar un electrón se forma un ion positivo, por lo que para arrancarle un segundo electrón (carga negativa) habrá que suministrar más energía que para el primero, por lo que los valores de E. I. aumentarán $1^a < 2^a < 3^a <$....

En un período, como aumenta la carga nuclear, Z, hacia la derecha, la E. I. lo hará en el mismo sentido.

En un grupo, disminuirá al bajar en el mismo, pues el electrón a arrancar está cada vez más alejado del núcleo y por tanto menos atraído por el mismo.

Al arrancarle electrones a un átomo, los cationes obtenidos siempre tendrán menor radio que el mismo átomo neutro.

- Afinidad electrónica

La afinidad electrónica, A. E., se define como la energía que se libera cuando un mol de átomos en estado fundamental y gaseoso capta un mol de electrones.

Los electrones que entran estarán más atraídos cuanto mayor sea la carga nuclear que los atrae y menor la distancia a la que se sitúan. Por ello, aumentará el valor de la A. E. al desplazarse en un período hacia la derecha y disminuirá al bajar en un grupo. Es decir, la energía liberada aumenta de izquierda a derecha en valor absoluto, con signo negativo.

Los iones negativos, aniones, obtenidos al captar un electrón tendrán un radio mayor que los átomos neutros de los que proceden.

- Electronegatividad

Se define la electronegatividad como la tendencia que tiene un átomo a atraer sobre sí a los electrones que comparte con otro átomo.

Aún cuando los conceptos de E. I. y A. E. se refieren a la formación de iones, no debe extrañar que cuando se forma un enlace covalente entre átomos diferentes, el par de

electrones no será compartido por igual y aquellos elementos que aportan a ese enlace electrones más estables (más atraídos por el núcleo) sean los que tienen mayor tendencia a atraer sobre sí a los pares compartidos con otro. Por ello, la electronegatividad aumenta hacia la derecha en los períodos y disminuye hacia abajo en los grupos.

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 1

Dadas las siguientes configuraciones electrónicas:
A: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$; B: $1s^2\ 2s^2$; C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.
Indique, razonadamente:
a) El grupo y período en los que se hallan A, B y C.
b) Los iones más estables que formarán A, B y C.

Solución

a) A.- Dado que la configuración electrónica de la capa de valencia es $3s^2\ 3p^4$, se está llenando la capa M con número cuántico principal 3, por lo que el elemento estará situado en el tercer período.
Al ser $3s^2\ 3p^4$ quiere decir que se está llenando la subcapa p y que ya han entrado cuatro electrones, por lo que le corresponde estar en el grupo 16.
B.- Al ser la configuración electrónica de la capa de valencia $2s^2$, corresponde al 2º período y como se ha ocupado el orbital 2s con dos electrones, al grupo 2.
C.- En este caso la configuración electrónica es $2s^2\ 2p^6$ lo cual indica que pertenece al segundo período y al tener llenos los tres orbitales p, al grupo 18.

b) A.- Dada la configuración electrónica a la que le faltan dos electrones para completar la configuración de gas noble ($3s^2\ 3p^6$), el ion más estable será A^{2-}.
B.- En este caso, la tendencia es a perder los dos electrones 2s, dando B^{2+}, con lo que adquiere la configuración de He ($1s^2$).
C.- En este caso como su configuración es la del Ne ($2s^2\ 2p^6$) no tiene tendencia a formar iones.

Cuestión 2

a) Escriba la estructura electrónica de los átomos de los elementos cuyos números atómicos son 11, 13 y 16.
b) Indique, justificando la respuesta, el elemento de mayor energía de ionización y el que tiene mayor carácter metálico.
c) ¿En qué grupo y período del sistema periódico está situado cada elemento?

Solución

a) $Z = 11$, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$
$Z = 13$, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$

Z = 16, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$

b) El elemento de Z = 16 es el que tiene mayor energía de ionización al tener mayor número de protones y mayor número de electrones en la capa de valencia.
El que tiene mayor carácter metálico es el de Z = 11, ya que es el que cede más fácilmente el electrón de la capa de valencia y tener el mayor radio al ser el primer elemento de ese período.

c) Dado que los tres elementos presentan como capa de valencia la de n = 3, están en el tercer período.
El elemento de Z = 11, dada su configuración electrónica de la capa de valencia, está situado en el grupo1, primer grupo del bloque s.
El elemento de Z = 13, al tener un solo electrón p, está situado en el primer grupo del bloque p, es decir en el grupo 13.
El elemento de Z = 16, tiene cuatro electrones en el orbital p, por lo que corresponde al cuarto grupo del bloque, es decir al grupo 16.

Cuestión 3

Para cada una de las siguientes parejas:

a) K(Z = 19) y Cl(Z = 17);
b) F(Z = 9) y Na(Z = 11);
c) Cl^- y K^+.

Indique de forma razonada, qué átomo o ion tiene un radio mayor.

Solución

a) $K = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$
$Cl = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

El radio del K es mayor que el del Cl, ya que en él se inicia una nueva capa con respecto al cloro, ya que el electrón de valencia está en la capa cuarta, mientras que los del cloro se quedan en la tercera.

b) $F = 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$
$Na = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

El radio del Na es mayor que el del F por las mismas razones que en el caso anterior, pero esta vez con las capas 2ª y 3ª.

c) $Cl^- = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
$K^+ = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

El radio del ion cloruro es mayor que el ion potasio, aun cuando ambos iones tienen la misma configuración electrónica. Al ser el K^+ un catión, el número de protones en el núcleo es mayor que el de electrones en las capas, por lo que quedan más atraídos por el núcleo y se cierran sobre su tamaño. En el Cl^- el radio es mayor pues teniendo la misma configuración electrónica el número de protones que atraen a los electrones es menor, al mismo tiempo que la repulsión de los electrones entre sí en la capa de valencia es mayor que en el átomo neutro.

Cuestión 4

a) Indique la configuración electrónica de los átomos de los elementos A, B y C cuyos números atómicos son respectivamente: 13, 17 y 20.
b) Escriba la configuración electrónica del ion más estable de cada uno de ellos.
c) Ordene dichos iones por orden creciente de sus radios.

Solución

a) $A(Z = 13) = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$
$B(Z = 17) = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$
$C(Z = 20) = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

b) $A^{3+} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
$B^- = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
$C^{2+} = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

c) $A^{3+} < C^{2+} < B^-$

Cuestión 5

Ordene los elementos químicos Ca, Cl, Cs y F en sentido creciente de su:
a) Carácter metálico.
b) Radio atómico.
Justifique las respuestas.

Solución

a) F < Cl < Ca < Cs
Los no metales tendrán menor carácter metálico que los metales. Entre los no metales el de mayor afinidad electrónica, será el de mayor carácter no metálico que en este caso es el F, por estar por encima del Cl en el grupo y ser más electronegativo. Entre Ca y Cs, al estar éste en el grupo 1 con un solo electrón

en la capa de valencia y tener mucho mayor tamaño que el Ca, tendrá más tendencia a ceder el electrón y por tanto mayor carácter metálico.

b) F < Cl < Ca < Cs
En este orden aumenta el período en el que están y por tanto tienen mayor número de capas de electrones y por tanto mayor tamaño.

Cuestión 6

Dados los valores de números cuánticos: (4, 2, 3, -½); (3, 2 1, ½); (2,0, -1, ½); y (1, 0, 0, ½):
a) Indique cuáles de ellos no están permitidos.
b) Indique el nivel y el orbital en el que se encontrarían los electrones definidos por los valores de los números cuánticos permitidos.

Solución

a) (4, 2, 3, -½) pues $m_l > l$ y esto no es posible.
(2, 0, -1, ½), pues para $l = 0$, sólo puede haber $m_l = 0$.

b) (3, 2, 1, ½) corresponde al nivel 3 y es un orbital 3d.
(1, 0, 0, ½) corresponde al nivel 1 y es el orbital 1s.

Cuestión 7

Considere la siguiente tabla incompleta:

Elementos	Na	?	Al	?	S	?
Radios atómicos	?	136	?	110	?	99

a) Reproduzca la tabla y complétela situando los valores 125 nm, 104 nm y 157 nm y los elementos P, Cl y Mg en los lugares oportunos.
b) Indique y explique qué norma ha seguido.

Solución

a)

Elementos	Na	***Mg***	Al	***P***	S	***Cl***
Radios atómicos	***157***	136	***125***	110	***104***	99

b) Todos son elementos del tercer período y va disminuyendo su radio al desplazarnos hacia la derecha, ya que aumenta Z y el electrón que entra en la misma capa estará más atraído.

Cuestión 8

Dados los elementos A, B, y C, de números atómicos 9, 19 y 35, respectivamente:
a) Escriba la estructura electrónica de esos elementos
b) Determine el grupo y período a los que pertenecen.
c) Ordénelos en orden creciente de su electronegatividad.

Solución

a) $A = 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$
$B = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$
$C = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$

b) A período 2, grupo 17
B período 4, grupo 1
C período 4, grupo17

c) $B < C < A$

Cuestión 9

a) Escriba la configuración electrónica de los átomos de los elementos con números atómicos 20, 30 y 35.
b) Indique, razonadamente, cuál es el ion más estable de cada uno de ellos y escriba su configuración electrónica.

Solución

a) $Z = 20$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$
$Z = 30$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$
$Z = 35$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$

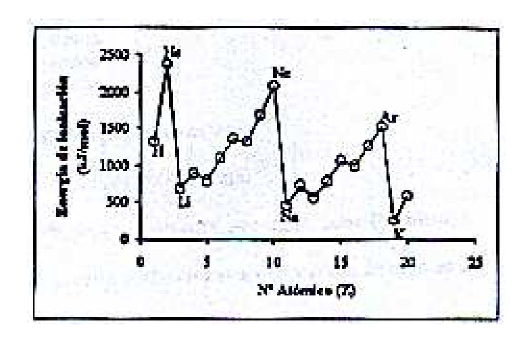
b) $Z(20)^{2+}$*, pues si pierde dos electrones alcanza la configuración de gas noble:* $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
$Z(30)^{2+}$*, pues al perder dos electrones alcanza una configuración estable con una capa llena:* $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$

Z(35)⁻, pues al ganar un electrón alcanza configuración de gas noble: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$

Cuestión 10

La gráfica adjunta relaciona valores de energía de ionización, E.I., con los números atómicos de los elementos. Con la información que obtenga a partir de ella:

a) Justifique la variación periódica que se produce en los valores E.I.
b) Enumere los factores que influyen en esta variación y razone la influencia del factor determinante



Solución

a) Si se tiene en cuenta el primer grupo de la izquierda de la tabla periódica, al bajar e iniciar cada período, empieza a llenarse una nueva capa, por lo que los electrones diferenciadores de ese elemento están cada vez más separados del núcleo y por tanto su valor será cada vez menor, dando lugar a los mínimos de la gráfica. Al ir desplazándose hacia la derecha en cada período, va disminuyendo el radio y aumentando la carga nuclear efectiva por lo que van aumentando los valores de E. I.

Las pequeñas alteraciones en el orde,n dentro de un mismo período, se deben a que el último electrón corresponde a una configuración electrónica de máxima estabilidad con un subnivel vacío, lleno o semilleno. Ej.: ns^2; ns^2 np^3.

b) Los factores determinantes son el tamaño, la carga nuclear y la configuración electrónica.

Cuestión 11

En la tabla siguiente se dan las energías de ionización (kJ/mol) de los primeros elementos alcalinos.

	1º E.I.	2º E.I.	3º E.I.	4º E.I
Li	521	7294	11819	-----
Na	492	4564	6937	9561
K	415	3068	4448	5895

Explique:
a) ¿Por qué disminuye la 1ª E.I. del Li al K?
b) ¿Por qué no hay valor para la 4ª E.I. del Li?
c) ¿Por qué aumenta de la 1ª E.I. a la 4ª E.I.?

Solución

a) Por que con la misma configuración electrónica, ns^1, va aumentando el radio del elemento.

b) Por que el Li tiene sólo tres electrones.

c) Por que a un ion cada vez más positivo cuesta más trabajo arrancarle un electrón.

Cuestión 12

Dados los elementos A y B cuyos números atómicos son, respectivamente, Z = 20 y Z = 35.
a) Escriba la configuración electrónica de ambos.
b) Cuál tendrá mayor radio? Razone la respuesta.
c) ¿Cuál tendrá mayor afinidad electrónica? Razone la respuesta.

Solución

a) $A = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$
$B = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$

b) $r_A > r_B$ *, pues son del mismo período y los electrones van entrando en la misma capa, pero cada vez son atraídos por una mayor carga nuclear.*

*c) B > A, pues a B sólo le falta un electrón para obtener configuración **de** gas noble y éste estará atraído por una mayor carga nuclear.*

Cuestión 13

Indique para los elementos A, B y C cuyos números atómicos son, respectivamente, 13, 16 y 20:
a) Configuración electrónica.
b) Justifique cuál tendrá mayor energía de ionización.
c) El grupo y el período del sistema periódico en que se encuentra cada elemento.

Solución

a) A = $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$
B = $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$
C = $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

b) El de mayor E. I. es el elemento B, pues el electrón que hay que arrancar está en la capa de menor radio que la de C y con relación a A, al estar más a la derecha del período está más atraído por una mayor carga nuclear.

c) A está en el período 3 y en el grupo 13.
B está en el período 3 y en el grupo 16.
C está en el período 4 y en el grupo 2.

Cuestión 14

Dadas las siguientes configuraciones electrónicas correspondientes a átomos neutros:

A: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ B: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3\ s^2\ 3p^3$ C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$
D: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4\ s^1$.

Indique razonadamente:

a) Grupo y período a que pertenece cada elemento.
b) Qué elemento posee mayor energía de ionización y cuál menor.
c) Qué elemento tiene mayor radio atómico.

Solución

a) A: por el mayor valor de n, está en el período 2 y dado que se han llenado 5 electrones en el orbital p, en el grupo 17.
B: por el mayor valor de n, está en el período 3 y dado que se han llenado 3 electrones en el orbital p, en el grupo 15.
C: por el mayor valor de n, está en el período 4 y dado que se han llenado 2 electrones en el orbital 3d y 2 en el 4s, en el grupo 4.

D: por el mayor valor de n, está en el período 4 y dado que se han llenado 1 electrón en el orbital s, en el grupo 1.

b) El de mayor E. I. es el A, ya que es el más pequeño y tiene mayor número de electrones en la capa de valencia.
El de menor E. I. es el D, ya que es el más voluminoso y sólo tiene un electrón en la capa de valencia.

c) El de mayor radio es el D, ya que es el primero del período cuarto, con el mayor número de capas y menor número de electrones en la capa de ***valencia.***

Cuestión 15

Escriba la configuración electrónica de los iones Cl^- (Z = 17) y K^+ (Z = 19)
a) Razone cuál de los dos iones tendrá mayor radio.
b) Razone cuál de los dos elementos neutros tendrá mayor energía de ionización.

Solución

$$Cl^- = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6;\ \ K^+ = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$$

a) $r(Cl^-) > r(K^+)$, ya que los dos tienen la misma configuración electrónica, pero en el K^+ hay un protón más en el núcleo, por lo que los electrones estarán más atraídos y el tamaño será menor.

b) De los dos elementos neutros el de mayor E. I. será el Cl ya que el electrón a arrancar está en la capa 3 y es el penúltimo elemento del período, mientras que el K es el primero del período siguiente y por tanto más voluminoso.

Cuestión 16

Tres elementos tienen de número atómico 25, 35 y 38, respectivamente.
a) Escriba la configuración electrónica de los mismos.
b) Indique, razonadamente, el grupo y periodo a que pertenece cada uno de los elementos anteriores.
c) Indique, razonando la respuesta, el carácter metálico o no metálico de cada uno de los elementos anteriores.

Solución

a) Z = 25; $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$
Z = 35; $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$
Z = 38; $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 5s^2$

b) Z = 25: Por el valor de n de la capa más externa, está en el período 4; y dado que hay 5 electrones en el orbital 3d, en el grupo 7.

Z = 35: Por el valor de n de la capa más externa, está en el período 4; y dado que hay 5 electrones en el orbital 4p, en el grupo 17.

Z = 38: *Por el valor de n de la capa más externa, está en el período 5; y dado que hay 2 electrones en el orbital 5s, en el grupo 2.*

c) Z = 25: Dado que el último orbital en el que han entrado electrones es el 3d y éste está semilleno corresponde a un metal de transición.
Z = 35: Dado que la configuración electrónica de la capa de valencia es $4s^2\ 4p^5$*, sólo le falta un electrón para alcanzar la configuración de gas noble y por tanto es un no metal.*
Z = 38: Como la capa de valencia es $5s^2$ *su tendencia es a perder dos electrones y por tanto un metal alcalinotérreo.*

Cuestión 17

Las dos tablas siguientes corresponden a radios atómicos:

Elemento	Li	Be	B	C	N	O	F
R(Δ)	1'23	0'89	0'80	0'77	0'70	0'66	0'64

Elemento	Li	Na	K	Rb	Cs
R(Δ)	1'23	1'57	2'03	2'16	2'35

a) Justifique la variación del radio en el período.
b) Justifique la variación del radio en el grupo.

Solución

a) Corresponden a los elementos del segundo período, al avanzar hacia la derecha aumenta en una unidad la carga nuclear y se añade un electrón a la corteza que entran en la misma capa, pero estos electrones no apantallan con efectividad de una unidad a los electrones de la misma capa, por lo que éstos estarán cada vez más atraídos por la carga positiva del núcleo.

b) Al bajar en el grupo de los alcalinos, el nuevo electrón entra en el orbital ns, iniciándose una nueva capa y por tanto aumentando el radio con relación al anterior.

Cuestión 18

Los números atómicos de los elementos P y Mn son 15 y 25, respectivamente.
a) Escriba la configuración electrónica de cada uno de ellos.

b) Indique los números cuánticos que correspondan a los electrones situados, en cada caso, en los orbitales más externos.

Solución

a) P: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$
Mn: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$

b) P: (3, 1, -1, ½)
Mn: (4, 0, 0, -½)

Cuestión 19

Los elementos Na, Al, y Cl tienen de números atómicos 11, 13 y 17, respectivamente,
a) Escriba la configuración electrónica de cada elemento.
b) Escriba la configuración electrónica de los iones Na^+ , Al^{3+} y Cl^-.
c) Ordene, de forma razonada, los radios de los iones anteriores.

Solución

a) Na: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$; Al: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$;
Cl: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

b) Na^+: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; Al^{3+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; Cl^-: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

c) $Al^{3+} < Na^+ < Cl^-$
El catión Al^{3+} es el más pequeño, pues aunque tiene la misma configuración electrónica que Na^+, en aquel los electrones están atraídos por 13 protones, mientras que en el Na^+ sólo están atraídos por 11. El Cl^- es el de mayor radio, pues ha ganado un electrón y tiene una capa más que los otros dos.

Cuestión 20

Los números atómicos de los elementos Br y Rb son 35 y 37, respectivamente.
a) Escriba la configuración electrónica de ambos elementos.
b) Indique el ion más estable de cada elemento y su configuración electrónica
c) Razone cuál de los dos iones tendrá mayor radio.

Solución

a) Br: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$

Rb: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 5s^1$

b) Br^-: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$
Rb^+: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$

c) El mayor radio es el del Br^-, pues aunque los dos iones tienen la misma configuración electrónica, en éste los electrones están atraídos por 35 protones y en el Rb^+, por 37.

Cuestión 21

Los elementos A y B tienen, en sus últimos niveles, las configuraciones: A = $4s^2p^6\ 5s^1$ y B = $3s^2p^6d^{10}4s^2p^4$. Justifique:
a) Si A es metal o no metal.
b) Qué elemento tendrá mayor afinidad electrónica.
c) Qué elemento tendrá mayor radio.

Solución

a) A es un metal, pues al tener un solo electrón en la capa de valencia su tendencia es a perderlo y formar iones positivos.

b) B, pues el electrón que entra lo hace en un orbital casi lleno y en una capa más cerca del núcleo que en A, por lo que al estar más cerca se desprenderá más energía.

c) A, pues tiene una capa electrónica más que B.

Cuestión 22

Los átomos neutros X, Y, Z, tienen las siguientes configuraciones:
X=$1s^2\ 2s^2p^1$; Y=$1s^2\ 2s^2p^5$; Z= $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2$
a) Indique el grupo y el período en el que se encuentran.
b) Ordénelos, razonadamente, de menor a mayor electronegatividad
c) ¿Cuál es el de mayor energía de ionización?

Solución

a) X, grupo13 y período 2.
Y, grupo 17 y período 2.
Z, grupo 2 y período 3.

b) Z < X <Y
Z es un metal del grupo 2 y del tercer período, mientras que los otros dos son del segundo período, siendo más electronegativo el que tiene mayor número de electrones en la capa de valencia y mayor número de protones en el núcleo que atraen más a sus electrones y a los que comparta ese elemento.

c) Y

Cuestión 23

Defina:
a) Energía de ionización.
b) Afinidad electrónica.
c) Electronegatividad.

Solución

a) La energía necesaria para quitarle un mol de electrones a un mol de átomos de un elemento en estado gaseoso y fundamental.

b) La energía desprendida cuando un mol de átomos de un elemento en estado fundamental y gaseoso capta un mol de electrones.

c) La tendencia que tiene un elemento a atraer sobre sí a un par de electrones que comparte con otro elemento.

Cuestión 24

Escriba las configuraciones electrónicas del átomo e iones siguientes: Al(Z=13), Na^+(Z=11), O^{2-} (Z=8).
a) ¿Cuáles son isoelectrónicos?
b) ¿Cuál o cuáles tienen electrones desapareados?

Solución

Al: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$; Na^+: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$; O^{2-}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

a) Na^+ *y* O^{2-}

b) Al

Cuestión 25

Los elementos X, Y y Z tienen números atómicos 13, 20 y 35, respectivamente.
a) Escriba la configuración electrónica de cada uno de ellos.
b) ¿Serían estables los iones X^{2+},Y^{2+} y Z^{2-}? Justifique las respuestas.

Solución

a) X: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$; Y: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$;
Z: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$
b) X^{2+}: no, pues quedaría $3s^1$ y por tanto la tendencia sería a alcanzar una configuración de gas noble y por tanto X^{3+}.
Y^{2+}: si, pues tendría en su última capa una configuración de gas noble.
Z^{2-}: no, pues la tendencia de Z será a captar un electrón y alcanzar así la configuración de gas noble.

Cuestión 26

Dados los siguientes grupos de números cuánticos (n, l, m): (3, 2, 0); (2, 3, 0); (3, 3, 2); (3, 0, 0); (2, -1, 1); (4, 2, 0). Indique:
a) Cuáles no son permitidos y por qué.
b) Los orbitales atómicos que se corresponden con los grupos cuyos números cuánticos sean posibles.

Solución

a) (2, 3, 0) ya que el valor de l sólo puede llegar hasta (n-1).
(3, 3, 2) ya que el valor de l sólo puede llegar hasta (n-1).
(2, -1, 1) Ya que el valor de l no puede ser negativo.

b) (3, 2, 0): 3d; (3, 0, 0): 3s; (4, 2, 0): 4d.

Cuestión 27

Dadas las siguientes configuraciones electrónicas pertenecientes a elementos neutros:
A ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$); B ($1s^2\ 2s^2\ 2p^5$); C ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$); D ($1s^2\ 2s^2\ 2p^4$).
Indique razonadamente:
a) El grupo y periodo al que pertenece cada elemento.
b) El elemento de mayor y el de menor energía de ionización.
c) El elemento de mayor y el de menor radio atómico.

Solución

a) A: grupo 14 por tener dos electrones en el subnivel p en la capa de valencia y período 2, por ser el mayor valor de n.

B: grupo 17 por tener cinco electrones en el subnivel p en la capa de valencia y período 2, por ser el mayor valor de n.

C: grupo 1 por tener un electrón en el subnivel s en la capa de valencia y período 4, por ser el mayor valor de n.

D: grupo 16 por tener cuatro electrones en el subnivel p de la capa de valencia y período 2, por ser el mayor valor de n.

b) El de mayor E. I. es el B, ya que dentro de los que están en el segundo período con los electrones más cerca del núcleo, es el que tiene mayor número de electrones en la capa de valencia, será en el que están más atraídos por tener la mayor carga positiva en el núcleo.
El de menor E. I. es el C, ya que el electrón a arrancar está en la capa más alejada del núcleo de todos y el ion obtenido presenta configuración de gas noble.

c) El de mayor radio es el C, ya que es el que tiene mayor número de capas electrónicas y es el primero del período.
El de menor radio es el B, ya que dentro de los del segundo período, los más pequeños, es el que tiene mayor número de electrones y por tanto mayor número de protones que los atraigan.

Cuestión 28

a) Defina afinidad electrónica.
b) ¿Qué criterio se sigue para ordenar los elementos en la tabla periódica?
c) ¿Justifique cómo varía la energía de ionización a lo largo de un periodo?

Solución

a) La energía desprendida cuando un mol de átomos de un elemento en estado fundamental y gaseoso captan un mol de electrones.

b) Se ordenan por orden creciente de su número atómico y se colocan uno debajo de otro cuando tienen la misma configuración electrónica en la capa de valencia.
c) Cuando nos desplazamos hacia la derecha en cada período, va disminuyendo el radio de los elementos y aumentando su carga nuclear efectiva, por lo que van aumentando los valores de E. I.

Cuestión 29

a) Escriba las configuraciones electrónicas de los iones siguientes: Na^{+}(Z=11) y F^{-}(Z=9).
b) Justifique que el ion Na^{+} tiene menor radio que el ion F^{-}.
c) Justifique que la energía de ionización del sodio es menor que la del flúor.

Solución

a) Na^{+}: $1s^2\,2s^2\,2p^6$; F^{-}: $1s^2\,2s^2\,2p^6$

b) Los dos iones tienen la misma configuración electrónica, pero en el Na^{+} los electrones están atraídos por los 11 protones del núcleo, mientras que en el F^{-} sólo hay 9.

c) Por que en el sodio neutro su capa de valencia es $3s^1$, que está en una capa más que en el flúor y por tanto más lejos del núcleo y menos atraído que en el flúor.

Cuestión 30

Dados los elementos A (Z=13), B (Z=9) y C (Z=19)
a) Escriba sus configuraciones electrónicas.
b) Ordénelos de menor a mayor electronegatividad.
c) Razone cuál tiene mayor volumen.

Solución

a) A: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^1$; B: $1s^2\,2s^2\,2p^5$; C: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^1$

b) $C < A < B$

c) C, pues en él se inicia la cuarta capa de electrones, mientras que los otros sólo tienen tres y dos capas, respectivamente.

Cuestión 31

a) ¿Por qué el volumen atómico aumenta al bajar en un grupo de la tabla periódica?
b) ¿Por qué los espectros atómicos son discontinuos?
c) Defina el concepto de electronegatividad.

Solución

a) Porque en cada grupo se mantiene la configuración electrónica de la capa de valencia, pero al bajar dicha configuración está en orbitales de un valor de n mayor, es decir cada elemento tiene una capa electrónica más.

b) Porque los electrones sólo pueden existir en los átomos en niveles de una energía concreta y los espectros se producen cuando los electrones saltan de unos niveles a otros, por tanto la energía desprendida (espectros de emisión) sólo podrá tomar los valores de la diferencia de energía de los niveles entre los que se producen los saltos.

c) Es la tendencia que tiene un átomo a atraer sobre sí al par de electrones que comparte con otro átomo con el que forma un enlace covalente.

Cuestión 32

Razone si las siguientes configuraciones electrónicas son posibles en un estado fundamental o en un estado excitado:
a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^4\ 3s^1$.
b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$.
c) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 2d^{10}\ 3s^2$.

Solución

a) Será un estado excitado de $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$*, pues en los orbitales p se pueden albergar hasta seis electrones.*

b) Esta será la configuración electrónica en estado fundamental del elemento con Z = 13, pues todos los electrones están ordenados en orbitales de energía creciente.

c) No es posible esta configuración electrónica, pues no existe el orbital 2d.

Cuestión 33

Dados los elementos cuyos números atómicos son 7, 17 y 20.
a) Escriba sus configuraciones electrónicas.
b) Razone a qué grupo y periodo de la tabla periódica pertenecen.
c) ¿Cuál será el ion más estable de cada uno? Justifique la respuesta.

Solución

a) $Z(7)$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$; $Z(17)$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$;
$Z(20)$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$.

b) Z (7): grupo 15 por tener tres electrones en el subnivel p en la capa de valencia y período 2, por ser el mayor valor de n.
Z (17): grupo 17 por tener cinco electrones en el subnivel p en la capa de valencia y período 3, por ser el mayor valor de n.
Z (20): grupo 2 por tener dos electrones en el subnivel s en la capa de valencia y período 4, por ser el mayor valor de n.

c) Z (7): tendería a dar X^{3-}*, pues en este ion alcanzaría la configuración de gas noble,* $2s^2\ 2p^6$.
Z (17): tendería a dar X^-*, pues en este ion alcanzaría la configuración de gas noble,* $3s^2\ 3p^6$.
Z (20): tendería a dar X^{2+}*, pues al perder dos electrones alcanzaría la configuración de gas noble,* $3s^2\ 3p^6$.

Cuestión 34

Dado el elemento de Z = 19:
a) Escriba su configuración electrónica.
b) Indique a qué grupo y periodo pertenece.
c) ¿Cuáles son los valores posibles que pueden tomar los números cuánticos de su electrón más externo?

Solución

a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$

b) Pertenece al grupo 1 y al período 4.

c) (4, 0, 0, ½)

Cuestión 35

Cuatro elementos que llamaremos A, B, C y D tienen, respectivamente, los números atómicos: 2, 11, 17 y 25. Indique:
a) El grupo y el periodo al que pertenecen.
b) Cuáles son metales.
c) El elemento que tiene mayor afinidad electrónica.

Solución

A: $1s^2$; B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;
D: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

a) A: grupo 18, período 1; B: grupo 1, período 3; C: grupo 17, período 3; D: grupo 7, período 4.

b) B y D.

c) C

Cuestión 36

a) Indique cuáles de los siguientes grupos de números cuánticos son posibles para un electrón en un átomo: (4,2,0,+1/2); (3,3,2,-1/2); (2,0,1,+1/2); (3,2,-2,-1/2); (2,0,0,-1/2).
b) De las combinaciones de números cuánticos anteriores que sean correctas, indique el orbital donde se encuentra el electrón.
c) Enumere los orbitales del apartado anterior en orden creciente de energía.

Solución

a) (4, 2, 0, +1/2), (3, 2, -2, -1/2), (2, 0, 0, -1/2)

b) 4d, 3d, 2s.

c) 2s < 3d < 4d

Cuestión 37

Dadas las siguientes configuraciones electrónicas de la capa de valencia:
1) ns^1 2) $ns^2 np^4$ 3) $ns^2 np^6$
a) Indique el grupo al que corresponde cada una de ellas.
b) Nombre dos elementos de cada uno de los grupos anteriores.
c) Razone cuáles serán los estados de oxidación más estables de los elementos de esos grupos.

Solución

a) 1: 1; 2: 16; 3: 18.

b) 1: Li, Na, (K, Rb, Cs, Fr); 2: O, S,(Se, Te, Po);
3: He, Ne, (Ar, Kr, Xe; Rn).

c) 1: +1, pues tiene tendencia a perder ese electrón dando el ion M^+.
2: -2, pues tiende a captar dos electrones para alcanzar la configuración de gas noble, dando el ion M^{2-}.
3: 0, tiene configuración de gas noble por lo que no tiende a dar iones.

Cuestión 38

a) Defina el concepto de energía de ionización de un elemento.
b) Justifique por qué la primera energía de ionización disminuye al descender en un grupo de la tabla periódica.
c) Dados los elementos F, Ne y Na, ordénelos de mayor a menor energía de ionización

Solución

a) Es la energía necesaria para arrancar un mol de electrones a un mol de átomos de ese elemento en estado fundamental y gaseoso.

b) Al bajar en un grupo los elementos tienen la misma configuración electrónica en la capa de valencia pero en una capa cada vez más alta, por lo que al estar el electrón a arrancar cada vez más lejos del núcleo, se necesitará menos energía para ello.

c) Ne > F > Na

Cuestión 39

a) Escriba las configuraciones electrónicas del cloro (Z = 17) y del potasio (Z = 19).
b) ¿Cuáles serán los iones más estables a que darán lugar los átomos anteriores?
c) ¿Cuál de esos iones tendrá menor radio?

Solución

a) Cl: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$; K: $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^1$

b) Cl^- y K^+

c) K^+

Cuestión 40

Los números atómicos de los elementos A, B y C son, respectivamente, 19, 31 y 36.
a) Escriba las configuraciones electrónicas de estos elementos.
b) Indique qué elementos, de los citados, tienen electrones desapareados.
c) Indique los números cuánticos que caracterizan a esos electrones desapareados.

Solución

a) A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
C: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

b) A y B

c) A: (4, 0, 0, ½); B: (4, 1, 1, ½)

Cuestión 41

Dados los siguientes grupos de números cuánticos:
A: (2, 2, 1, ½); B: (3, 2, 0, -½); C:(4, 2, 2, 0);
D: (3, 1, 1, ½)
a) Razone qué grupos no son válidos para caracterizar un electrón.
b) Indique a qué orbitales corresponden los grupos permitidos.

Solución

a) A: (2, 2, 1; ½); el valor de l como máximo puede llegar a (n-1).

b) B: 3d; C: 4d; D: 3p.

Cuestión 42

La configuración electrónica de un átomo excitado de un elemento es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 5s^1$.
Razone cuáles de las afirmaciones siguientes son correctas y cuáles falsas para ese elemento:
a) Pertenece al grupo de los alcalinos.
b) Pertenece al periodo 5 del sistema periódico.
c) Tiene carácter metálico.

Solución

a) Si, pues cuando esté en estado fundamental su configuración será $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$, y la configuración de la capa de valencia ns^1 es la del grupo 1, el de los alcalinos.

b) No, porque tiene valor de n = 5 en el estado excitado, en el estado fundamental la capa de valencia es $4s^1$, por lo que pertenecerá al periodo 4.

c) Si, pues es un elemento alcalino y su tendencia es a dar ion M^+.

Cuestión 43

Dadas las especies: Cl^- (Z = 17), K^+(Z = 19) y Ar (Z = 18):
a) Escriba la configuración electrónica de cada una de ellas.
b) Justifique cuál tendrá un radio mayor.

Solución

a) Cl^-: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
K^+: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
Ar: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

b) El mayor radio lo tendrá el ion Cl^-, ya que como todos tienen la misma configuración electrónica, los electrones del cloruro son los que están atraídos por el menor número de protones.

Cuestión 44

Considere la serie de elementos: Li, Na, K, Rb y Cs.
a) Defina Energía de ionización.
b) Indique cómo varía la Energía de Ionización en la serie de los elementos citados.
c) Explique cuál es el factor determinante de esta variación.

Solución

a) Es la energía necesaria para arrancar un mol de electrones a un mol de átomos en estado gaseoso y fundamental.

b) Disminuye al desplazarnos en la serie.

c) El tamaño, pues el electrón a arrancar cada vez está más lejos del núcleo y por tanto menos atraído.

Cuestión 45

Los números atómicos de los elementos A, B y C son, respectivamente, 20, 27 y 34.
a) Escriba la configuración electrónica de cada elemento.
b) Indique qué elemento es el más electronegativo y cuál el de mayor radio.
c) Indique, razonadamente, cuál o cuáles de los elementos son metales y cuál o cuáles no metales.

Solución

a) A: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$; B: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7\ 4s^2$;
C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$.

b) El más electronegativo es el C y el de mayor radio, el A.

c) A es un metal del grupo 2, el de los alcalinotérreos y tienden a dar M^{2+}. El B es un metal del grupo 9 y su principal tendencia es a perder los dos electrones 4s, dando M^{2+}, aunque puede dar más iones. El C es no metal del grupo 16 y con tendencia a dar iones C^{2-}.

Cuestión 46

Dadas las siguientes configuraciones electrónicas externas:
ns^1; $ns^2\ np^1$; $ns^2\ np^6$
a) Identifique el grupo del sistema periódico al que corresponde cada una de ellas.
b) Para el caso de n = 4, escriba la configuración electrónica completa del elemento de cada uno de esos grupos y nómbrelo.

Solución

a) Al grupo 1, 13 y 18.

b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ y corresponde al K.
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$ y corresponde al Ga.
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$ y corresponde al Kr.

Cuestión 47

a) Escriba la configuración electrónica de los elementos A, B y C, cuyos números atómicos son 33, 35 y 37, respectivamente.
b) Indique el grupo y el periodo al que pertenecen.
c) Razone qué elemento tendrá mayor carácter metálico.

Solución

a) A: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$; B: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$; C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 5s^1$

b) A: grupo 15 y periodo 4; B: grupo 17 y periodo 4; C: grupo 1 y periodo 5.

c) C, pues tiene un solo electrón en la capa de valencia y su tendencia es a cederlo dando C^+.

Cuestión 48

Indique:
a) Los subniveles de energía, dados por el número cuántico secundario l, que corresponden al nivel cuántico n = 4.
b) A qué tipo de orbitales corresponden los subniveles anteriores.
c) Si existe algún subnivel de n = 5 con energía menor que algún subnivel de n = 4, diga cuál.

Solución

a) Para n = 4, l puede valer 0, 1, 2, y 3.

b) 4s, 4p, 4d y 4f.

c) El 5s tiene menos energía que el 4d y el 5p menos que el 4f.

Cuestión 49

a) Indique el número de electrones desapareados que hay en los siguientes átomos: As (Z = 33); Cl (Z = 17); Ar (Z = 18)
b) Indique los grupos de números cuánticos que corresponderán a esos electrones desapareados.

Solución

a) As: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$, tiene 3 en los tres orbitales 4p.
Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, tiene 1 en uno de los orbitales 3p.
Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, no tiene ninguno.

b) As: (4, 1, 1, ½); (4, 1, 0, ½); (4, 1, -1, ½)
Cl: (3, 1, 0, -½), el valor de m_l puede ser 1, 0 y –1, pues los tres orbitales están degenerados. Se ha elegido 0, porque se supone que comienza a llenarse por el valor 1, seguido del 0 y finalmente –1.

Cuestión 50

a) Razone si para un electrón son posibles las siguientes series de números cuánticos: (0, 0, 0, -½); (1, 1, 0, +½), (2, 1, -1, +½); (3, 2, 1, -½)
b) Indique a qué tipo de orbital corresponden los estados anteriores que sean posibles.
c) Indique en cuál de ellos la energía es mayor.

Solución

a) (0, 0, 0, -1/2) no puede ser, pues el valor de n siempre es distinto de cero.
(1, 1, 0, +1/2) no puede ser, pues el valor de l, para un determinado valor de n, puede llegar a (n-1), como máximo.

b) 2p y 3d.

c) 3d, que es el de mayor valor de n y por tanto de mayor energía.

Cuestión 51

Dadas las siguientes especies: Ar, Ca^{2+} y Cl^-
a) Escriba sus configuraciones electrónicas.
b) Ordénelas, razonando la respuesta, en orden creciente de sus radios.
Números atómicos: Ar = 18; Ca = 20; Cl = 17.

Solución

a) Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; Ca^{2+}: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;
Cl^-: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

b) Ca^{2+} < Ar < Cl^{-}, los tres tienen la misma configuración electrónica, pero cuantos menos protones los atraigan desde el núcleo, más grande será el átomo o ion.

2.2.- Enlace químico

Aspectos Teóricos

Los átomos se unen para formar otras especies químicas que poseen menor contenido energético que las especies atómicas de procedencia. En la formación de esos enlaces se desprenderá una energía a la que se denominará energía de enlace.
Cuatro son los modelos de enlace que se van a abordar en este texto: enlace covalente, enlace metálico, enlace iónico y enlaces intermoleculares.

2.2.1 Enlace covalente.

Es el que se da entre elementos de electronegatividad semejante.

Dentro de este enlace existen a su vez dos modelos diferentes conocidos con los nombres de: Teoría de enlace de valencia y Teoría de orbitales moleculares. En este texto sólo se va a presentar la primera de ellas.

2.2.1.1 Teoría de Lewis.

El inicio de este modelo se le atribuye a Lewis que en 1916 observó la falta de reactividad que tenían los gases nobles y supuso que esa inercia a la reacción era debida a la estructura electrónica que poseían en la última capa (capa de valencia), todos los gases nobles, a excepción del helio que tiene de configuración electrónica $1s^2$, tienen en su última capa la configuración de ns^2p^6.

Lewis consideró que esos gases del grupo 18 eran tan estables porque tenían el mínimo de energía y que el resto de los átomos deberían imitar ese comportamiento es decir alcanzar la configuración del gas noble que le antecede o le precede en la tabla periódica. La forma de conseguir esa configuración de gas noble era compartiendo un par de electrones entre dos átomos. Al compartir el par electrones los dos átomos adoptaban la configuración de gas noble y quedaban unidos.

Por ejemplo:
H-H , comparten un par de electrones y ambos átomos adquieren la configuración del gas He. $\mathbf{H\bullet + H\bullet \rightarrow H-H}$

O_2 los dos átomos de oxigeno comparten dos pares de electrones y los dos átomos dentro de la molécula tienen la configuración en su capa de valencia de $2s^2p^6$.

N_2, los dos átomos de nitrógeno comparten tres pares de electrones para adquirir ambos la configuración de gas noble: :N≡N:

Es evidente que cuanto mayor numero de electrones compartan los dos átomos, más fuerte será el enlace resultante y más próximos entre sí se situarán los dos átomos (menor distancia de enlace).

Cuando se trata de moléculas heteronucleares (formadas por átomos diferentes) el mecanismo será el mismo y los átomos enlazados compartirán los pares de electrones necesarios para que los átomos adquieran la configuración de gas noble (fig. 2.2.1).

```
     H                H            H
     |                |            |
H—C—H          H—N—H        :O—H
     |                ··           ··
     H
```

Figura 2.2.1

En estas representaciones de Lewis (Diagramas de Lewis) se observa que no todos los pares de electrones que rodean a un átomo están formando enlace (pares compartidos) sino que alguno o algunos pertenecen sólo a un átomo y por lo tanto esos pares de electrones no forman enlaces pares no compartidos). En el amoniaco existen tres pares compartidos con los hidrógenos y un par no compartido, en el agua hay dos pares compartidos con los hidrógenos y dos pares no compartidos.

El modelo de Lewis no era suficiente para explicar algunos enlaces en los que los átomos en un compuesto presentaban más o menos electrones que los del famoso octeto. No obstante, a pesar de esos inconvenientes, este modelo ampliado suele ser útil cuando se utiliza para la determinación de la geometría de las moléculas.

2.2.1.2 Teoría de Enlace de Valencia (T. E. V.)

La teoría de enlace de valencia considera que el enlace covalente se forma por solapamiento de orbitales atómicos de los átomos que forman la molécula. La teoría de enlace de valencia justifica la energía de enlace mediante dos factores, por el solapamiento de los orbitales y por número de pares electrones que forman el enlace. La geometría de la molécula la justifican por la dirección de los orbitales que solapan, el máximo solapamiento se producirá en la dirección de los orbitales, el enlace covalente será direccional, es decir, se producirá en determinadas direcciones que serán las que condicionen la geometría de la molécula.

El enlace en moléculas homonucleares como H_2, O_2 y N_2 etc. se forma por solapamiento de los orbitales atómicos de los dos átomos que están unidos. Así por ejemplo, en el caso del hidrógeno el enlace se forma por solapamiento de un orbital ***1s*** *de cada átomo de hidrógeno, situándose el par de electrones en la región internuclear (fig. 2.2.2).*

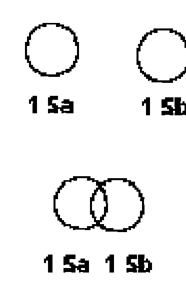


Figura 2.2.2

El enlace formado por solapamiento de los orbitales ***s*** *se le denomina σ, en general se denomina σ cuando los electrones que forman el enlace se encuentran simétricamente distribuidos con respecto al eje que une ambos núcleos, el eje internuclear. Si consideramos que el eje internuclear es el* ***x,*** *cuando solapan los orbitales p_x se formará un enlace σ, pero si solapan los orbitales p_y o p_z éstos lo harán lateralmente y el enlace formado ya no tiene simetría cilíndrica con respecto al eje internuclear, a este tipo de enlace se le denomina pi (π) y es lo que suele denominarse doble o triple enlace, según el número de electrones que comparta, dos pares enlace doble y tres pares enlace triple (fig. 2.2.3).*

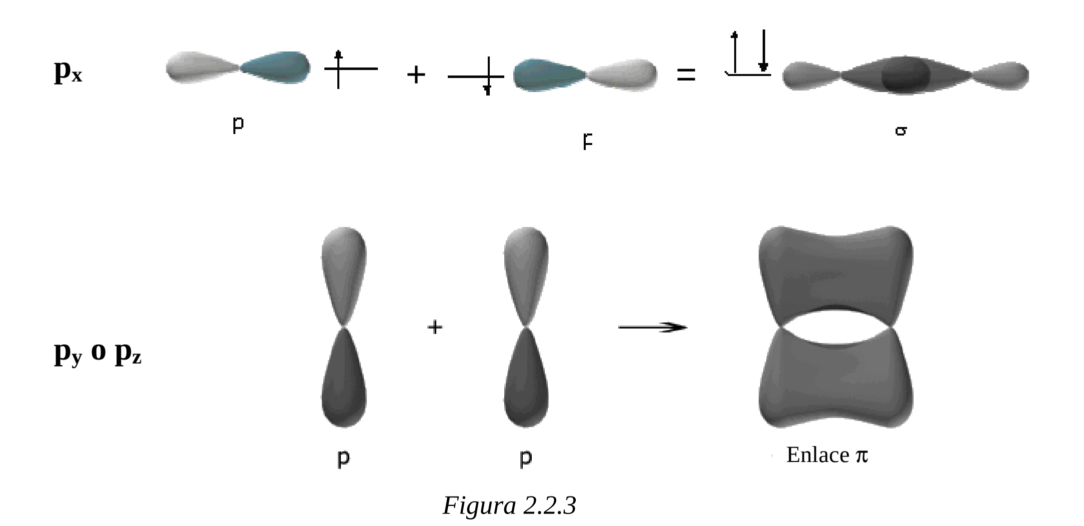


Figura 2.2.3

La molécula de nitrógeno se formara por solapamiento de los orbitales p de un átomo con los orbitales p de otro, si consideramos que el eje x es el eje internuclear, los orbitales p_x solaparán frontalmente formando un enlace σ, el orbital p_y de un átomo solapará lateralmente con el otro orbital p_y del otro átomo formando un enlace π y de igual modo el orbital p_z de un átomo formará un enlace π con el orbital p_z del otro átomo. Los dos átomos de nitrógeno están unidos por un enlace σ y dos enlaces π y comparten un total de tres pares de electrones por lo que la molécula será muy estable (fig. 2.2.4).

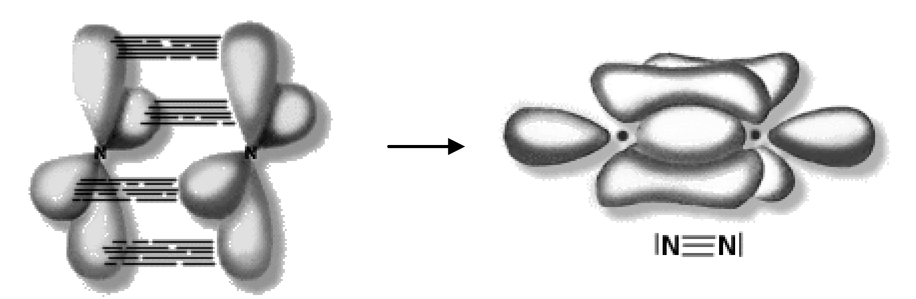


Figura 2.2.4

Cuando se intentó aplicar la teoría de enlace de valencia a moléculas heteronucleares los autores de esta teoría, supusieron que antes de que se produzca el solapamiento entre los orbitales de los átomos diferentes, hay una mezcla o combinación entre los orbitales del átomo central, átomo que suele estar unido a varios átomos, y son los orbitales resultantes llamados orbitales híbridos los que solaparán con los orbitales atómicos de los átomos terminales.

La energía del enlace y la geometría de la molécula se justifican por el solapamiento de los orbitales, los orbitales híbridos tienen mayor capacidad de solapamiento que los atómicos puros, y por la dirección de esos orbitales híbridos desde el átomo central hacia posiciones definidas del espacio. Los electrones que forman el enlace se localizan en la dirección del enlace y sólo pertenecen a ese enlace.

Los orbitales híbridos así obtenidos siguen cumpliendo las mismas normas que se habían dado para los orbitales atómicos puros es decir principio de exclusión de Pauli y principio de máxima multiplicidad de Hund y van dirigidos desde el átomo central hacia unas determinadas direcciones del espacio que será donde se producirá el solapamiento con los orbitales de los átomos terminales.

Las hibridaciones que se van a presentar en este texto son las llamadas ***sp, sp^2 y sp^3***.

El nombre que se les asigna indica los orbitales atómicos puros que se han utilizado para formar el orbital híbrido y el número de orbitales atómicos utilizados para

formar el mismo. Por ejemplo, en el caso del orbital híbrido ***sp*** *indica que se han combinado un orbital atómico s con un orbital atómico p y que se han obtenido dos orbitales atómico híbridos* ***sp****. En el caso de los orbitales híbridos* sp^2*, se van a mezclar un orbital atómico s del átomo central con dos orbitales atómicos p del mismo átomo obteniéndose tres orbitales atómicos híbridos* sp^2 *y que siguen perteneciendo al mismo átomo. Cuando se trata de la hibridación* sp^3 *en este caso se combinan un orbital s del átomo central con tres orbítales p del mismo átomo obteniéndose cuatro orbitales atómicos híbridos* sp^3 *pertenecientes al mismo átomo central (fig. 2.2.5).*

Las características generales de la hibridación son:

1.-Los orbitales atómicos que se combinan deben tener energías semejantes.

2.- El número de orbitales atómicos híbridos que se obtienen es igual al número de orbitales atómicos puros que se combinan
.

3.-El tamaño de los orbitales atómicos híbridos es mayor que el de los orbitales atómicos puros y al estar dirigidos en las direcciones del enlace hace que su capacidad de solapamiento sea mayor y por lo tanto el enlace será más fuerte.

4.- Los orbitales híbridos formados estarán orientados, fundamentalmente, desde el centro del núcleo del átomo central hacia determinadas direcciones del espacio, esas orientaciones dependerán del número de orbitales atómicos puros que se mezclen.

Así, en el caso de los orbitales híbridos sp estos se dirigen desde el núcleo del átomo central hacia los lados opuestos del eje internuclear formando entre ellos un ángulo de 180º.

Los orbitales híbridos sp^2 *se dirigen desde el centro del núcleo del átomo central, el cual se encuentra situado en el centro de un triángulo equilátero, hacia los vértices del mismo. Los tres orbitales híbridos* sp^2 *forman entre sí ángulos de 120º.*

Los orbitales híbridos sp^3 *se dirigirán desde el núcleo del átomo central, situado en el centro de un tetraedro, hacia los vértices del mismo, el ángulo que formarán los citados orbitales será de 109.5º que es el ángulo del tetraedro regular.*

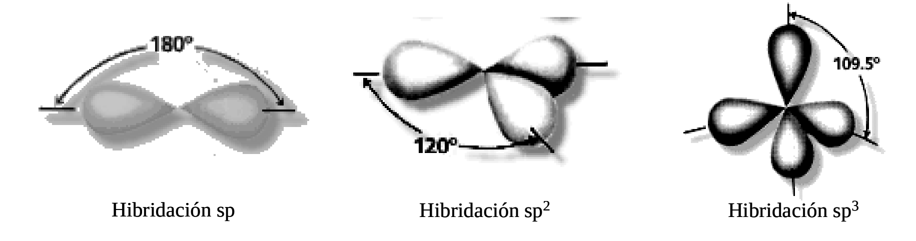


Figura 2.2.5

De esta forma se pueden justificar la geometría de moléculas, las cuales habían sido determinadas previamente.

Por ejemplo en el caso del cloruro de berilio $BeCl_2$ *se sabía que su geometría era lineal, estando el berilio a igual distancia de los dos átomos de cloro. Para justificar este hecho Pauling supone que el orbital 2s y un orbital 2p del berilo se hibridan para formar dos orbitales híbridos sp que solaparán con los orbitales 3p del cloro formando dos enlaces de simetría sigma. (fig. 2.2.6). Se le llama enlace sigma cuando los orbitales que solapan están contenidos en el eje internuclear.*

:Cl - Be - Cl:

F —B
120°
F
F

Figura 2.2.6

En la molécula de BF_3 *se sabía que la geometría era triangular con el boro en el centro de un triangulo equilátero y los átomos de flúor en los vértices del mismo, todas las distancias B –F son iguales. Para explicar esta geometría se supone que el boro, átomo central, tiene hibridación* sp^2 *y por lo tanto se formarán tres enlaces σ entre los orbitales* sp^2 *y los orbitales p del flúor, la geometría será triangular con el boro en el centro del triangulo y los átomos de flúor en los vértices del mismo (fig. 2.2.6).*

El metano tiene una geometría tetraédrica con el carbono en el centro del tetraedro y los hidrógenos en los vértices del mismo. Esta geometría se justifica mediante la teoría de enlace de valencia suponiendo que el carbono tiene hibridación sp^3 *y que los enlaces se forman por solapamiento de los orbitales híbridos con los orbitales s del hidrógeno, todos los enlaces tienen simetría σ y la molécula tendrá una geometría tetraédrica (fig.2.2.7).*

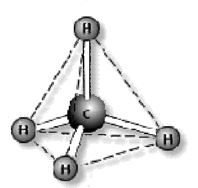


Figura 2.2.7

Este modelo tiene el inconveniente que es capaz de justificar la geometría una vez conocida ésta experimentalmente, pero la predicción de la misma es complicada ya que los orbitales atómicos se pueden combinar de maneras diferentes dando lugar a hibridaciones diferentes y por lo tanto a geometrías de compuestos que incluso ni existen.

Actualmente se suele establecer la geometría mediante un modelo llamado **Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia** *(RPECV) y una vez conocida la misma se busca que hibridación debe poseer el átomo central para poder justificarla.*

2.2.2 Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia (RPECV).

Esta teoría no es un modelo de enlace y su única utilidad es la de predecir la geometría de un compuesto que posea enlace covalente.

El modelo calcula los pares de electrones que rodean al átomo central, esto se puede hacer aplicando el modelo de Lewis adecuadamente modificado (en este texto no se van a tener en cuenta la hipervalencia). A continuación se repartirán esos pares de electrones desde el centro de una esfera hacia la superficie de la misma de forma que las repulsiones entre esos pares de electrones sean mínimas, no debemos olvidar que los pares de electrones tienen cargas negativas y por lo tanto se repelerán. Estas repulsiones aumentarán la energía de la molécula y disminuirán la estabilidad de la misma, aquella distribución de los pares con menor energía dará lugar a la geometría más probable.

Tras considerar todas las posibilidades de distribución y después de los cálculos oportunos, los autores de este modelo concluyen que las distribuciones con menos repulsiones en función del número de pares de electrones que rodean al átomo central son las siguientes:

Pares de electrones	*Distribución*	*Ejemplo*
2	*Lineal*	$BeCl_2$
3	*Triangular*	BCl_3
4	*Tetraédrica*	CH_4

Una vez conocida como se sitúan los pares de electrones alrededor del átomo central para que las repulsiones sean mínimas, el paso siguiente es el cálculo de esos pares. Para ello seguiremos el siguiente procedimiento, que iremos aplicando al caso del CH_4 *:*

1.- Calculamos el número total de electrones de valencia que tiene la molécula objeto de estudio.

En el caso del CH_4*: Electrones de valencia = 4 (*$2s^2 2p^2$*) + 1·4 átomos (*$1s^1$*) = 8*

2.-Dividimos por dos ese número de electrones y así se obtienen el número total de pares de electrones que posee la molécula.

En el CH_4*: Número de electrones de valencia/2 = 8/2 = 4 pares*

3.-Observamos la estequiometría del compuesto y asignamos un par de electrones, por cada átomo unido al átomo central, para el enlace entre cada átomo terminal y el átomo central.

Como la estequiometría es de 1:4, es decir un átomo de carbono está unido simultáneamente a cuatro átomos de hidrógeno, el carbono necesitará un par para la unión entre el carbono y cada átomo de hidrógeno.

4.-Repartimos el resto de pares de electrones empezando por los átomos terminales y terminando por el átomo central para que todos ellos adquieran los ocho electrones previstos por Lewis (ya se ha indicado que no se considerarán los átomos con hipervalencia)

En el caso del CH_4 ya están repartidos todos los electrones.

5.-Se cuenta el número de electrones que rodean al átomo central y se distribuyen de forma que las repulsiones sean mínimas.

En el metano el carbono está rodeado de cuatro pares de electrones que para que sus repulsiones sean mínimas se distribuyen desde el centro de un tetraedro, donde se encuentra el carbono, hacia los vértices del mismo.

6.-Si todos los pares son compartidos es decir todos están formando enlaces, la geometría será la correspondiente a esa distribución.

Como en el metano los cuatro pares están compartidos, los vértices del tetraedro estarán ocupados por los átomos de hidrógeno y la geometría resultante será tetraédrica (fig. 2.2.8).

Figura 2.2.8

Cuando el compuesto objeto de estudio es un ion, hay que sumar al número total de electrones de valencia un electrón por cada carga negativa o restarle un electrón por cada carga positiva.

Por ejemplo, si se trata del ion NO^{3-}, se procede del mismo modo:

Electrones de valencia = 5 ($2s^2p^3$) + 6·3($2s^2p^4$) + 1 (una carga negativa) =24 electrones de valencia.

24/2 = 12 pares de electrones, a distribuir en todo el ion molécula.

Como la estequiometría es de 1:3, el nitrógeno necesitará al menos tres pares de electrones para unirse a los oxígenos:

O
|
O—N—O

Quedan nueve pares que al distribuirlos en los átomos terminales le corresponderían tres pares de electrones más a cada átomo de oxígeno con lo que completarían su capa de valencia y se habrían repartido todos los electrones (fig. 2.2.9).

:Ö:
|
:Ö—N—Ö:

Figura 2.2.9

Pero si observamos la figura 2.2.9, el nitrógeno no tiene ocho electrones y para conseguirlo un oxigeno debe compartir un par de electrones con el nitrógeno (enlace covalente coordinado o dativo) y de esta forma el nitrógeno completa su capa de valencia con ocho electrones (fig. 2.2.10). En este caso no aplicaremos la teoría de repulsión de pares de electrones por sobrepasar el límite que le hemos impuesto a este texto.

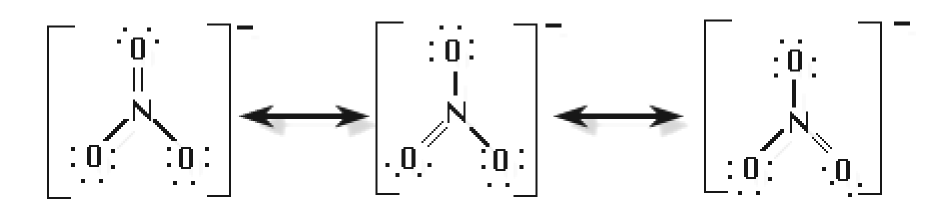


Figura 2.2.10

De esta forma, el ion nitrato parece tener tres formas diferentes de distribuir los electrones aunque en realidad ninguna de ellas corresponde al ion nitrato: la distribución sería una mezcla de las tres anteriores. A cada una de esas formas se les denomina forma canónica y es lo que da origen a la resonancia que estabiliza al compuesto que lo presente.

Cuando todos los pares que rodean al átomo central no están compartidos, se debe tener en cuenta que sólo los pares compartidos son los que definen una geometría y que los no compartidos pertenecerán sólo al átomo central y podrán producir deformaciones en la geometría resultante como consecuencia de las repulsiones.

Por ejemplo en el amoniaco NH_3:
Electrones de valencia = $5(2s^2p3) + 3\cdot1(1s^1)$ = 8 electrones de la molécula.
Pares de electrones = 8/2 = 4

Los cuatro pares se reparten desde el centro de un tetraedro hacia los vértices y como la estequiometría es de 1: 3, el nitrógeno utilizará tres pares para formar los enlaces con el hidrógeno, es decir sólo tres vértices del tetraedro estarán ocupados ya que el cuarto par de electrones queda como un par no compartido y pertenece sólo al nitrógeno.

Como los cuatro vértices del tetraedro son equivalentes da lo mismo donde se sitúan los tres hidrógenos ya que en todos los casos la geometría resultante será la misma, pirámide de base triangular, el nitrógeno está en el ápice de la pirámide y los tres hidrógenos en el triangulo equilátero que es la base de la pirámide (fig. 2.2.11).

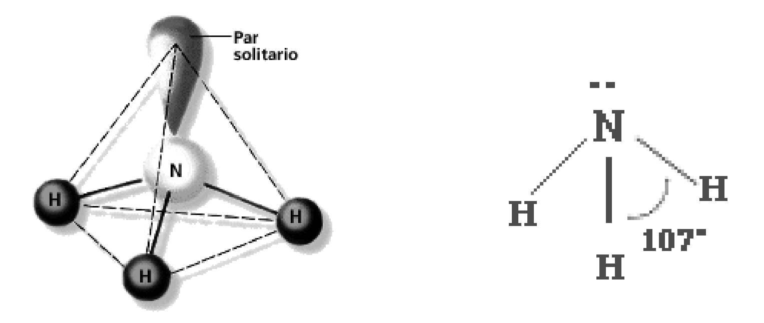


Figura 2.2.11

Debe quedar claro que los pares no compartidos no dan lugar a geometría y lo único que hacen es producir repulsiones con otros pares compartidos o no compartidos y por lo tanto pueden modificar algo la geometría.

En el caso del amoniaco, el ángulo teórico H-N-H debería ser el ángulo del tetraedro regular de 109.5º y sin embargo el ángulo experimental es menor, 107º, y esto se justifica precisamente por las repulsiones que el par no compartido, en el nitrógeno, ejerce sobre los pares compartidos (los que forman enlace) que obliga a que el ángulo se cierre.

En el caso del agua H_2O el comportamiento es el mismo:

Electrones de Valencia = $2\cdot1(1s^1) + 6(2s^2p^4) = 8$
8/2 = 4 Pares de electrones en toda la molécula.

La distribución de cuatro pares para que las repulsiones sean mínimas es desde el centro de un tetraedro hacia los vértices del mismo. Como la estequiometría es 1:2 sólo dos vértices estarán ocupados por átomos de hidrógeno y por lo tanto la geometría será angular, independientemente de en que vértices se coloquen los hidrógenos, ya se ha indicado anteriormente que todos los vértices del tetraedro son equivalentes. El ángulo que formará el H-O-H debe ser aún más pequeño que el del amoniaco, ya que al haber dos pares no compartidos las repulsión que éstos ejercen sobre los pares compartidos será mayor y el ángulo teórico de 109'5º se cerrará y, efectivamente, el ángulo experimental es de 104º (fig. 2.2.12).



Figura 2.2.12

Una vez que conocemos la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia es fácil predecir la hibridación que poseerá el átomo central, para ello, una vez calculados el número de pares de electrones que rodean al átomo central se tiene que determinar la hibridación que deberá tener el átomo central para poder alojar a todos los pares de electrones independientemente de que sean pares compartidos o no compartidos.

En los casos estudiados:

*En el CH_4, el número de pares de electrones que rodean al carbono son cuatro, luego el carbono necesita cuatro orbitales híbridos donde albergar esos cuatro pares de electrones, la hibridación que cumple ese requisito es la sp^3 que es la que tendrá el carbono. Se formarán cuatro enlaces **σ** por solapamiento de los orbitales híbridos **sp^3** del carbono con los orbitales **s** del hidrogeno. La geometría será tetraédrica*

.

En el amoniaco; los pares de electrones que rodean al N = 4, luego el nitrógeno tiene que tener una hibridación que pueda alojar esos cuatro pares y esa será la sp^3, como de los cuatro pares uno es no compartido, ese no formará enlace y por lo tanto la geometría ya no puede ser tetraédrica, falta un vértice, será pirámide con una base de triangulo equilátero.

En el H_2O el oxígeno está rodeado de cuatro pares de electrones por lo que los mismos se distribuirán desde el centro de un tetraedro, donde está situado el oxígeno, hacia los vértices del mismo. El oxígeno necesitará cuatro orbitales híbridos parar alojar a los cuatro pares de electrones y esa hibridación será la sp^3. Se formarán dos enlaces σ entre los orbitales sp^3 del oxígeno y los orbitales s de los dos átomos de hidrógeno. Los

otros dos pares no compartidos quedarán sobre los orbitales sp^3 del oxígeno y no contribuyen a la geometría que será angular.

La teoría de enlace de valencia se aplica tanto a las moléculas inorgánicas como a las orgánicas con enlaces sencillos o múltiples. Apliquemos este modelo a las moléculas: CH_3─CH_3 ;, CH_2=CH_2 y CH≡CH.

La molécula de etano se sabe que no es plana y que los ángulos H-C-H y H-C-C son de 109.5º, ángulo que coincide con el de la hibridación sp^3, por lo que supondremos que cada carbono tiene esa hibridación y que en cada orbital híbrido debe contener un electrón (principio de máxima multiplicidad de Hund), un orbital sp^3 de un átomo de carbono solapará con otro orbital sp^3 del otro átomo de carbono formando un enlace σ compartiendo el par de electrones, los otros tres orbitales sp^3 que poseen cada átomo de carbono solaparán con orbitales s de átomos de hidrógenos formando seis enlaces σ (fig. 2.2.13).

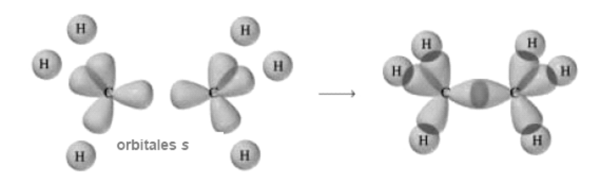


Figura 2.2.13

*Del eteno, CH_2=CH_2 se sabe que es una molécula plana y que el ángulo que forman H-C-H es de 120º y la hibridación que explica ese ángulo es la sp^2, supondremos que cada carbono tiene una hibridación **sp^2** más un orbital **p** perpendicular al plano donde se encuentran los tres orbitales híbridos, en esos cuatro orbitales (tres híbridos y uno atómico puro) estarán los cuatro electrones que posee el carbono, un electrón en cada orbital.*

El enlace se formará por solapamiento de un orbital sp^2 de un átomo de carbono con otro orbital sp^2 del otro átomo de carbono dando lugar a un enlace σ que albergará un par de electrones. Los otros dos orbitales sp^2 los utilizará cada carbono para formar dos enlaces σ con los orbitales s de los hidrógenos con lo que habrá un total de cuatro enlaces σ carbono hidrógeno y cada uno tendrá un par de electrones. A cada átomo de carbono le queda un orbital p con un electrón, ese orbital solará lateralmente con el orbital p del otro átomo de carbono, por encima y por debajo del plano del eje internuclear formando un enlace π, es decir los dos átomos de carbono están unidos por un enlace σ y por un enlace π (enlace doble) (fig. 2.2.14).

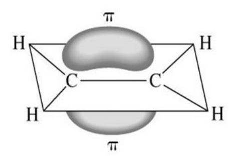


Figura 2.2.14

*La molécula de etino es lineal y para justificar esa teoría hay que suponer que cada átomo de carbono tiene una hibridación sp**,** por lo tanto cada carbono posee dos orbitales híbridos **sp** y dos orbitales atómicos puros **p**, cada uno con un electrón. Los enlaces σ (C-H) se forman por solapamiento de un orbital sp de cada carbono con un orbital s de cada hidrógeno y los enlaces C≡C son debidos a un enlace σ (sp-sp) y dos enlaces π (p_y-p_y, p_z-p_z) (fig. 2.2.15).*

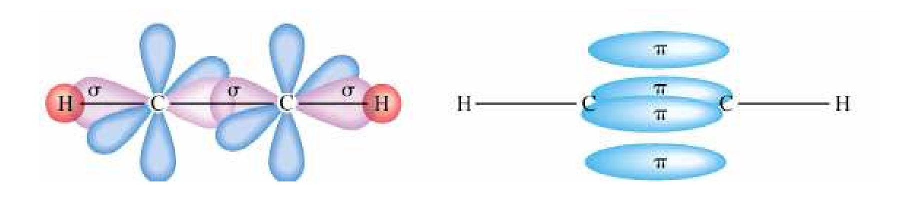


Figura 2.2.15

2.2.3 <u>Polaridad del enlace y momento dipolar.</u>

En moléculas homonucleares, formada por átomos iguales, el par de electrones está igualmente compartido por ambos átomos y existe una distribución de carga simétrica con respecto esos dos átomos. Cuando se trata de moléculas heteronucleares los dos átomos pueden tener diferente electronegatividad y el más electronegativo atraerá en mayor grado el par de electrones compartidos que el otro átomo, la distribución del par de electrones será asimétrica con respecto al par de átomos de la molécula, hay una separación de cargas y se ha formado un dipolo, se dice que el enlace está polarizado. La polarización del enlace será tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad de los átomos enlazados. Si la molécula está formada por sólo dos átomos diremos que tiene un momento dipolar permanente. Ese momento dipolar se puede representar por un vector con un módulo pequeño y un sentido que va desde la carga parcial positiva hacia la carga parcial negativa.

Pero la polarización de un enlace no significa, siempre, que la molécula tenga momento dipolar permanente ya que puede ocurrir que todos los enlaces de la molécula estén polarizados, pero si la molécula tiene una simetría tal que al sumar los momentos dipolares de cada enlace éstos se anulan, su momento dipolar sea cero.



El flúor es más electronegativo que el berilio por lo que los dos enlaces estarán polarizados, en ambos casos la carga parcial negativa está sobre el flúor y la carga parcial positiva sobre berilio, los dos momentos dipolares tienen el mismo módulo la misma dirección y sentidos opuestos por lo que el momento dipolar total será cero y la molécula será apolar aunque tenga sus enlaces polarizados.

2.2.4 Enlace Metálico.

Los metales se caracterizan por tener entre otras las siguientes características:
1.-Buenos conductores del calor y de la electricidad,
2.- Son dúctiles (se pueden hacer hilos finos) y maleables (se pueden obtener laminas de espesor variable)
3.- En general, suelen tener altos puntos de fusión y de ebullición.
4.- En general, suelen ser duros.

Los metales tienen estructuras tridimensionales en la que cada átomo está rodeado dentro de una capa de un determinado numero de átomos iguales y a la vez está rodeado de otros átomos situados en las capas de encima o de debajo del átomo considerado.

De esta forma cada átomo está unido a ocho o a doce átomos iguales a él. ¿Cómo estarán unidos entre sí todos esos átomos? Si suponemos un átomo de sodio, éste sólo tiene un electrón de valencia por lo que no podría formar enlaces con todos ellos (enlaces en el sentido de un par de electrones compartidos entre cada dos átomos) a no ser que se suponga que cada átomo cede su electrón a la red con lo que tenemos los iones sodio con carga positiva y los electrones con carga negativa y de esta forma los electrones gozan de gran movilidad, sobre todo se moverán fácilmente cuando se le aplique una diferencia de potencial entre sus extremos.

2.2.5 Enlaces Intermoleculares.

Las moléculas suelen estar formadas por un pequeño número de átomos unidos por enlace covalente, el cual no se rompe cuando se producen cambios de estado. (Existen macromoléculas covalentes como el diamante formadas, por un gran número de átomos de carbono unidas por enlace covalente). Deben existir otras fuerzas que actúen entre las moléculas y que sean las responsables de que los compuestos covalentes se puedan licuar y solidificar, ya que si las moléculas fueran totalmente independientes unas de otras serían gases.

En este texto sólo se van a presentar dos tipos de fuerzas intermoleculares que actuarán en

mayor o menor grado entre las moléculas iguales o entre moléculas diferentes, las fuerzas intermoleculares de Van der Waals y el enlace de hidrógeno.

2.2.5.1 Fuerzas intermoleculares de Van der Waals.

Dentro de este apartado se incluyen las: Fuerzas de orientación, fuerzas de dispersión, fuerzas de dipolo-dipolo inducido y fuerzas de ion-dipolo.

Las dos primeras, orientación y dispersión, actúan entre moléculas iguales (serán las responsables de los cambios de estado) y las dos segundas, dipolo-dipolo inducido e ion-dipolo, actuarán entre especies diferentes.

2.2.5.2 Fuerzas intermoleculares de orientación.

Este tipo de interacción se dará entre moléculas que posean unos momentos dipolares permanentes, el dipolo de una molécula se orientará con respecto al de la vecina de modo que la carga positiva del dipolo se orientará hacia la negativa del dipolo vecino y como consecuencia se producirá una atracción electrostática entre ambas. Esa atracción será débil porque las cargas de los dipolos son pequeñas, pero si disminuimos la distancia entre las moléculas (se aplica presión) y se disminuye la temperatura (se favorece la orientación de los dipolos) esas fuerzas, sumadas a otras, pueden ser lo suficientemente fuertes para hacer que sustancias gaseosas pasen a estado liquido e incluso, sólido.

2.2.5.3 Fuerzas intermoleculares de dispersión

Cuando se trata de moléculas en las que no existe momento dipolar permanente, éstas no pueden ser las responsables de las interacciones intermoleculares; por ejemplo, en el caso de los gases nobles que son monoatómicas, en esos casos se considera que aún a temperaturas muy bajas las moléculas poseen cierta energía que produce un desplazamiento (vibración) de los electrones de sus posiciones con lo que ya no coincide con el centro de las cargas positivas y se ha creado un dipolo muy pequeño y temporal. Como el desplazamiento puede producirse en cualquier dirección y sentido, el número de dipolos instantáneos que se produce y la suma de todos ellos será cero. Pero en determinadas circunstancias pueden orientarse esos dipolos temporales y en lugar de anularse se atraen. Estas fuerzas intermoleculares dependerán del número de electrones que tengan los átomos de la molécula (a mayor número de electrones mayor puede ser el dipolo formado), es decir, de la masa, ya que a mayor masa habrá más electrones, y del tamaño, cuanto más larga sea la molécula a igualdad de masa, más fuerte serán las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo el n-pentano tiene mayor punto de fusión y de ebullición que el 2.2 dimetilpropano.

En todos los compuestos covalentes habrá presentes fuerzas de dispersión y si

además la molécula es polar habrá fuerzas de orientación pero con menor grado de participación.

2.2.5.4 Fuerzas dipolo-dipolo inducido

Este tipo de interacción se da cuando una molécula polar como el agua se pone en contacto con una molécula apolar como el oxigeno. La molécula polar induce un pequeño dipolo en la molécula no polar y entre el dipolo permanente (de la molécula polar) y el dipolo inducido (de la molécula apolar) se establece una pequeña atracción. Este tipo de interacción es responsable de que moléculas apolares como el oxigeno sean algo solubles en agua y permitan la vida en su seno. Este tipo de interacción no se da entre moléculas iguales.

2.2.5.5 Fuerzas ion-dipolo

Cuando un ion como el Na^+ se pone en el seno de una sustancia polar como el agua, el dipolo del agua se sitúa de forma que la parte negativa del dipolo se orienta hacia el ion Na^+, produciéndose una atracción entre cargas de distinto signo. La atracción del sodio no se limita a una sola molécula de agua sino que atraerá moléculas en todas las direcciones y la energía desprendida será por lo tanto, mayor.

Estas fuerzas son las responsables de que los compuestos con enlace iónico se puedan disolver en agua. Cuando se pone cloruro de sodio en agua, tanto los iones sodio como los iones cloruro se rodearán de moléculas de agua, se solvatan, y cuando la energía desprendida en esas interacciones es mayor que la energía reticular, la red se rompe y el compuesto iónico se ha disuelto. Cuanta más energía de red tenga un determinado compuesto menos soluble será.

2.2.5.6 Enlace de hidrógeno

Cuando en una molécula el hidrógeno se encuentra unido a un elemento muy electronegativo que tenga un par de electrones sin compartir, como por ejemplo flúor, en ese caso el flúor atrae tanto al par de electrones que el hidrógeno casi queda desnudo (queda el núcleo). El núcleo del hidrógeno es tan pequeño que atraerá hacia si al par de electrones no compartidos de un átomo de una molécula vecina.

Por ejemplo: $H^{\delta+}–F^{\delta-} \cdots\cdots H^{\delta+}–F^{\delta-}$

Este enlace es más fuerte que los enlaces intermoleculares de dispersión y de orientación.

Con él, se justifica el elevado punto de fusión y ebullición que tiene el agua

respecto al resto de los hidruros del grupo.

La condición para que se dé enlace de hidrógeno es que exista hidrógeno y que éste se encuentre unido a un elemento con electronegatividad alta y que posea un par de electrones sin compartir. Los elementos que tienen mayor electronegatividad son F, O, N y, a veces, también se da este enlace con Cl o S.

El enlace de hidrógeno más fuerte se presentará cuando el hidrógeno está unido al flúor, HF, y, sin embargo, el agua tiene el punto de fusión más alto que el HF, lo que es debido a que el oxigeno de una molécula de agua puede formar cuatro enlaces de hidrógeno, dos a través de su oxigeno con dos hidrógenos de dos moléculas vecinas y otros dos a través de sus hidrógenos con los oxígenos de otras dos moléculas vecinas. El flúor sólo puede formar dos enlaces de hidrógeno con dos moléculas vecinas (fig. 2.2.16).

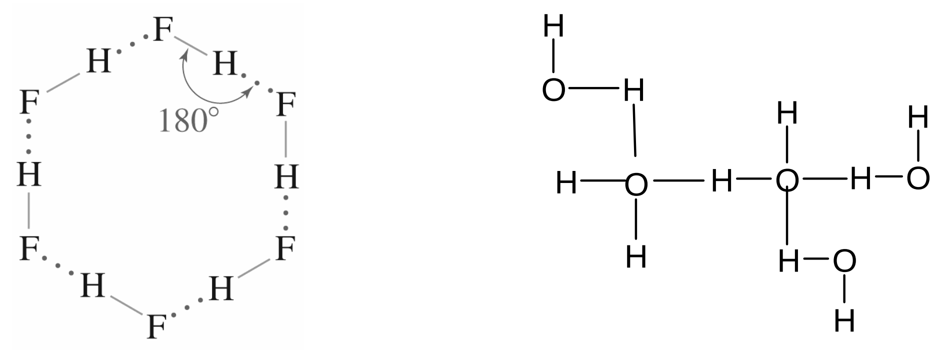


Figura 2.2.16

Estos enlaces de hidrógeno son también los responsables de que hielo tenga menor densidad que el agua, ya que en el hielo, cada oxigeno se encuentra unido a cuatro hidrógenos, dos mediante enlace covalente y dos de hidrógeno que da lugar a una estructura poco compacta, es decir con un gran volumen y por lo tanto menor densidad.

Este enlace se da también entre moléculas diferentes, por ejemplo etanol y agua, que reúnan los requisitos para formar enlaces de hidrógeno, estas dos sustancias son miscibles porque se establecen enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y las moléculas de etanol.

2.2.6 Propiedades de los compuestos con enlace covalente.

Se van a dar algunas propiedades de compuestos covalentes formados por moléculas con un número discreto de átomos y no de las macromoléculas tipo diamante.

Solubilidad. *Los compuestos covalentes suelen ser poco solubles en disolventes polares como el agua, a no ser que la molécula pueda formar enlaces de hidrógeno con el*

agua.

Este es el caso que ocurre por ejemplo entre el etanol y el agua, se forman enlaces de hidrógeno entre ambas moléculas y se disuelve.

No obstante, ya se ha indicado anteriormente que a través de las interacciones dipolo-dipolo inducido las sustancias covalentes no son totalmente insolubles en agua. Anteriormente se ha puesto de manifiesto que la pequeña cantidad de oxigeno que se disuelve en la misma hace posible la vida en ella.

Algunas moléculas como el HCl (g) al ponerlas en contacto con el agua reaccionan con ella dando los iones cloruro y protones, ambos rodeados de moléculas de agua.

Serán solubles en disolventes apolares, lo semejante disuelve a lo semejante.

Puntos de fusión y ebullición. *Los puntos de fusión y de ebullición no dependen en general del enlace covalente, sino de los enlaces que actúan entre las moléculas, fuerzas de Van der Waals, que son débiles y por eso las sustancias con enlace covalente de bajo masa molecular suelen ser gaseosas; al ir aumentando la masa, pueden llegar a líquidos e incluso a sólidos. Esta variación se ve muy clara en el grupo 17 de la tabla periódica, al ir bajando en el grupo aumenta la masa y el volumen de las moléculas y en ese sentido aumentan los puntos de fusión y de ebullición. De esta forma se explica que flúor y cloro sean gases, el bromo es líquido y el yodo ya es un sólido. Los puntos de fusión y de ebullición suelen ser bajos.*

Dureza. *Como al rayar un compuesto con enlace covalente lo que se rompe es el enlace intermolecular, suelen ser blandos. Cuando se trata de macromoléculas como en el diamante, se rompen enlaces covalentes y como son fuertes, el diamante es la sustancia que tiene mayor dureza en la escala de Mohs.*

2.2.7 Enlace Iónico *Cuando la diferencia de electronegatividad es muy grande, el par de electrones se encuentra sobre el átomo más electronegativo que queda cargado negativamente y el otro queda cargado positivamente. En realidad ha habido una transferencia de un electrón desde un átomo a otro. De esta manera ambos átomos adquieren la configuración de gas noble y entre los dos iones formados se produce una atracción electrostática.*

El enlace iónico se da entre átomos con gran afinidad electrónica, tienen tendencia a ganar electrones, con átomos de baja energía de ionización, requieren poca energía para perder electrones, es decir átomos que tengan gran diferencia de electronegatividad.

En un cristal iónico los cationes y los aniones no se encuentran como pares aislados, ya que un ion de un signo atrae iones de signo contrario en todas las direcciones

del espacio, el enlace iónico es adireccional, generando una red tridimensional en la que los cationes y aniones se encuentran ordenados regularmente.

El número de iones de signo contrario que rodea a un ion dado se llama índice de coordinación. Por ejemplo, en el cloruro de sodio cada ion sodio está rodeado de seis iones cloruro y cada ion cloruro a su vez, está rodeado de otros seis iones sodio.

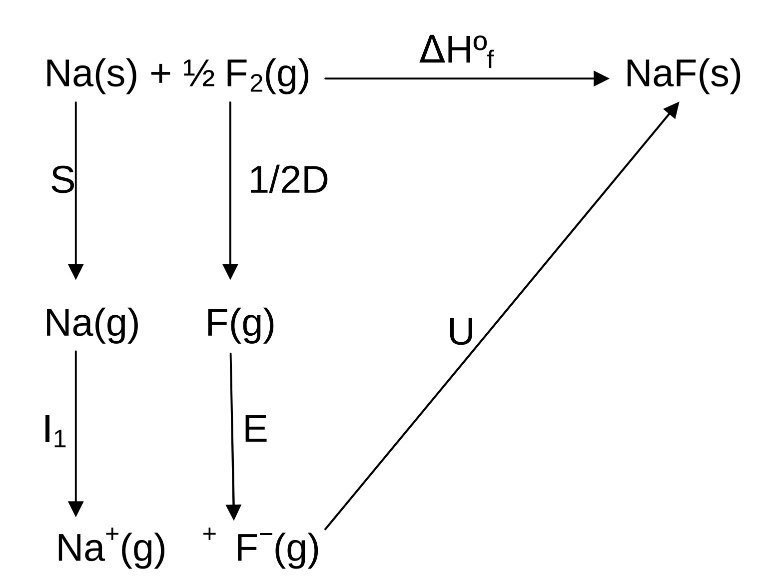
La energía del enlace iónico va a depender de la carga que tengan los iones y de la distancia a la que estén situados en la red. Cargas de signo contrario se atraen según la ley de Coulomb, de forma cualitativa se puede considerar que la atracción entre iones de distinto signo aumenta al hacerlo la carga de los mismos y al disminuir la distancia a la que se encuentran situados.

2.2.7.1 Energía reticular: Ciclo de Born-Haber

.

La energía que se desprende cuando un mol de iones de un signo, en estado gaseoso, se acerca desde el infinito a otro mol de iones de signo contrario, también en estado gaseoso, hasta la distancia de equilibrio a la que se forma la red sólida.

Existen varios métodos para el cálculo de la energía reticular y uno de ellos se basa en que las funciones de estado dependen sólo del punto de partida y del punto de llegada y no de los pasos intermedios (camino) por los que transcurre la reacción. A este método suele llamarse Ciclo de Born-Haber. En el siguiente gráfico se aplica el ciclo al caso del fluoruro de sodio.



$\Delta H^o_f = S + 1/2D + I_1 + E + U$

En las que las letras que aparecen tienen el siguiente significado:

ΔH^o_f = Entalpía de formación del Cloruro de sodio a partir de sus elementos en sus estados estándar.

S = Energía necesaria para la sublimación de un mol de átomos de Na.

1/2D = Energía necesaria para la disociación de medio mol de moléculas de flúor en un mol de átomos de flúor.

I_1= Energía necesaria para la ionización de un mol de átomos de sodio gas en un mol de iones sodio gas (Energía de ionización).

E = Energía necesaria para que un mol de átomos de flúor en estado gaseoso se transforme en un mol de iones fluoruro en estado gaseoso (Afinidad electrónica)

U = Energía necesaria para la formación de un sólido iónico formado por un mol de iones de sodio y un mol de iones de fluoruro (Energía reticular o energía de red)

Excepto la energía reticular, todas las otras magnitudes pueden determinarse experimentalmente, despejando U se puede calcular esa energía de red.

Aunque algunas de las magnitudes anteriores suelen ser exotérmicas y otras endotérmicas cuando se escribe el ciclo es aconsejable no darle signo a los símbolos utilizados, ya que al sustituir por los valores numéricos, éstos llevan a su vez el signo correspondiente y, como consecuencia, lo que se ha hecho es un cambio de signo y el resultado final estará equivocado.

2.2.8 Propiedades de los compuestos con enlace iónico.

Muchas propiedades de los compuestos iónicos van a depender de la energía del enlace es decir de la energía reticular, por ejemplo fundir, rayar, dilatar, disolver, etc. Como ya se ha indicado anteriormente la energía va a depender de $V = -cte\frac{q_1 . q_2}{r^2}$

Puntos de fusión y de ebullición: *como para fundir hay que romper la red los puntos de fusión suelen ser altos y aumentan al aumentar la carga de los iones (q_1, q_2) y al disminuir la distancia (r).*

Dureza. *Para rayar un compuesto iónico es necesario romper la red, por lo tanto la dureza es directamente proporcional a la energía reticular.*

Conductividad eléctrica. *En estado sólido no son conductores de la electricidad ya que los iones se encuentran rígidamente unidos y no se desplazarán cuando se aplique una diferencia de potencial.*

Cuando funden se rompe la red iónica, los iones quedan libres y por lo tanto se pueden mover cuando se les aplique una diferencia de potencial. Son por lo tanto conductores en estado fundido.

Cuando se disuelve un compuesto iónico en agua la red se rompe y en ese caso los iones solvatados se mueven cuando se les somete a un campo eléctrico, por lo tanto en disolución acuosa son conductores de la electricidad.

Solubilidad. *Para disolver un compuesto iónico es necesario romper la red iónica para lo que hay que suministrarle una energía equivalente a la energía reticular y esto se consigue cuando el disolvente es polar como el agua; en ese caso se establecen unas atracciones llamadas ion-dipolo, los iones de la red y el dipolo del agua. Cuando la suma de todas esas interacciones es mayor que la energía reticular, el compuesto se disuelve. Por lo tanto, cuanto mayor es la energía reticular menos soluble será el compuesto.*

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 1

Comente cada una de las frases siguientes, indicando si son verdaderas o falsas, y explique las razones en las que se basa.
a) Para fundir hielo han de romperse enlaces covalentes.
b) Para evaporar agua hay que romper enlaces de hidrógeno

Solución

*a) **Falso**, los enlaces covalentes de moléculas formadas por un pequeño número de átomos no se rompen cuando se pasa de un estado físico a otro como ocurre en este caso que se pasa de sólido a líquido. En estos cambios de estado sólo se rompen enlaces intermoleculares.*

*b) **Correcto**, en el agua líquida existen enlaces de hidrógeno entre el oxigeno de una molécula de agua y el hidrógeno de otra molécula. El oxigeno es más electronegativo que el hidrógeno por lo que el enlace oxigeno- hidrógeno está polarizado, el polo negativo estará sobre el oxigeno y el* positivo sobre el hidrógeno, por lo que se establecerá un enlace de hidrógeno entre dos moléculas de agua próximas.

Cuestión 2

Para las especies químicas: yodo, metano, cloruro de potasio, cloruro de hidrógeno, mercurio y amoníaco, indique de forma razonada:
a) Las que poseen enlace covalente.
b) De entre las del apartado a), las que son polares, teniendo en cuenta su geometría

Solución:

*a) **Enlace covalente: I_2, CH_4, NH_3, HCl***
En todos los casos las moléculas están formadas por átomos que comparten un par de electrones en cada enlace para completar su capa de valencia.

*b) **Polares: HCl; NH_3***
El enlace H-Cl está polarizado y como la geometría de la molécula es lineal la molécula tendrá un momento dipolar.

En el amoniaco los enlaces N-H están polarizados, con la carga parcial positiva sobre el hidrógeno y la negativa sobre el nitrógeno y como la molécula tiene una geometría de pirámide de base triangular, habrá un momento dipolar permanente.

Cuestión 3

Dadas las especies químicas tetracloruro de carbono y amoníaco:
a) Indique la geometría de las moléculas, utilizando para ello el modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia.
b) Indique la hibridación del átomo central.
c) Justifique la polaridad de las mismas.

Solución

a) CCl_4: El átomo central es el carbono que aporta sus cuatro electrones de valencia ($2s^22p^2$) y cada cloro sólo contribuye con uno, 4 + 1·4 = 8, el carbono está rodeado de ocho electrones, es decir cuatro pares de electrones, los cuales, para que las repulsiones sean mínimas, se dirigen desde el centro de un tetraedro hacia los vértices del mismo, como los cuatro pares son compartidos la geometría resultante es tetraédrica.
NH_3: El nitrógeno que es el átomo central aporta sus cinco electrones de valencia ($2s^22p^3$) cada hidrógeno aporta uno por lo que el número total de electrones que rodea nitrógeno será 5 + 1·3 = 8 electrones o sea está rodeado de cuatro pares de electrones de los que tres son compartidos y uno no compartido, la geometría resultante será pirámide de base triangular.

b) El Carbono y el nitrógeno tienen hibridación sp^3.

c) El enlace carbono-cloro está polarizado, pero por la geometría, la suma de todos los dipolos da cero, por lo que la molécula es apolar. Los enlaces N-H, en el amoniaco, están polarizados y no se anulan por lo que será una molécula polar.

Cuestión 4

a) Indique el tipo de enlace que predomina (iónico, covalente o metálico) en las siguientes especies químicas: cobre, tricloruro de boro, agua, fluoruro de cesio y difluoruro de berilio.
b) En el caso que predomine el enlace covalente, justifique la geometría y la polaridad de las moléculas

Solución

a) *Cobre: enlace metálico*
BCl_3: Enlace covalente
H_2O: Enlace covalente
CsF: Enlace iónico
BeF_2 Enlace covalente

b) BCl_3: El átomo central es el boro que contribuye con sus tres electrones de valencia ($2s^2 2p^1$) y cada cloro aporta uno 3 +1·3 = 6 electrones, tres pares, el boro está rodeado de tres pares de electrones que son compartidos por los tres átomos de cloro, por lo que la geometría es triangular plana.
H_2O: El oxigeno aporta sus seis electrones de valencia ($2s^2 2p^4$) y cada hidrógeno aporta uno, por lo que el número total de electrones que rodea al átomo central es 6 + 1·2 = 8; es decir, está rodeado de cuatro pares de electrones de los cuales sólo dos son compartidos por lo que la molécula será angular.
BeF_2: El berilio contribuye con sus dos electrones de valencia ($2s^2$) y cada flúor aporta el electrón ($3s^2 3p^5$) desapareado, 2 + 1·2 = 4 electrones, por lo que el berilio está rodeado de dos pares de electrones, como los dos está n compartidos la geometría será lineal.
La molécula BCl_3, aunque sus enlaces están polarizados, por su geometría la suma de los tres dipolos de los enlaces se anulan y es apolar.
La molécula de agua es angular y los enlaces O-H están polarizados, por lo que será una molécula polar.
Aunque los enlaces Be-F están polarizados, al ser la molécula lineal los dipolos se anulan y la molécula será apolar.

Cuestión 5

Comente cada una de las frases siguientes, indicando si pueden ser verdaderas o no, y explique las razones en las que se basa:
a) El agua es un compuesto covalente apolar.
b) El agua es un buen disolvente de sustancias iónicas.

Solución

*a) **Falso**. La molécula de agua es angular y los enlaces O-H están polarizados por lo que será una molécula polar.*

*b) **Verdadero**. Al ser polar, las moléculas de agua se orientan con los dipolos de forma que la parte positiva del agua se orienta hacia los iones negativos y la parte negativa del dipolo del agua hacia los iones positivos, desprendiendo la energía suficiente para romper la red iónica.*

Cuestión 6

a) Escribe las configuraciones electrónicas de los átomos X (Z = 19); Y (Z = 17).
b) Justifique el tipo de enlace que se formará cuando se combinen X-Y o Y-Y.
c) Justifique si las dos especies formadas en el apartado anterior serán solubles.

Solución

a) Z = 19; $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^1$*;* *Z = 17;* $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^5$

b) X-Y Se trata de un elemento del grupo 1, de bajo potencial de ionización, con otro del grupo 17 de gran afinidad electrónica por lo que formarán un compuesto con enlace iónico.
Y-Y Son dos átomos del mismo elemento que pertenecen al grupo 17 y para alcanzar la configuración de gas noble comparten un par de electrones por lo que su enlace será covalente.

c) La especie X-Y al ser iónica será soluble en agua, la X-X al tener enlace covalente será poco soluble en agua.

Cuestión 7

Calcule la energía reticular del cloruro de sodio, sabiendo:
Entalpía de formación (NaCl) = - 411 kJ/mol
Energía de sublimación del sodio = + 108 kJ/mol
Potencial de ionización del sodio = + 495 kJ/mol
Energía de disociación del cloro = + 242 kJ/mol
Afinidad electrónica del cloro = - 394 kJ/mol

Solución: *se aplica el mismo ciclo termodinámico anterior*

$\Delta H_f^0 = S + I + ½ D + E + U$

$U = \Delta H_f^0 - (S + I + ½ D + E) = - 411$ kJ/mol $-[108 + 495 + ½·242 + (-394)]$ kJ/mol = $- 741$ kJ/mol

Cuestión 8

a) Represente, según la teoría de Lewis, las moléculas de etano (C_2H_6), eteno (C_2H_4) y etino (C_2H_2). Comente las diferencias más significativas que encuentre.
b) Qué tipo de hibridación presenta el carbono en cada una de las moléculas.

Solución

a) Etano $C_2H_{6,}$ electrones de valencia: C (4 ·2) + H (1·6) = 14 = 7 pares de electrones

```
    H   H
    |   |
H—C—C—H
    |   |
    H   H
```

Eteno C_2H_2: Electrones de valencia: C (4·2) + H (1·4) = 12 = 6 pares de electrones.

```
H   H
|   |
C═C
|   |
H   H
```

Etino C_2H_2: Electrones de valencia = C (4·2) + H (1·2) = 10 = 5 pares

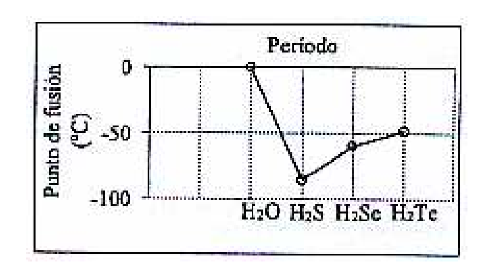
```
H— C≡C —H
```

Las diferencias más significativas son que, en el etano, los dos carbonos adquieren la configuración de gas noble compartiendo un par de electrones entre los dos átomos de carbono mientras que en el eteno y etino para conseguir esa configuración de gas noble es necesario que compartan dos pares de electrones o tres pares de electrones, respectivamente.

b) En el C_2H_6 el carbono presenta hibridación sp^3, en el C_2H_4 el carbono posee hibridación sp^2 y en el C_2H_2, sp.

Cuestión 9

Dada la gráfica adjunta, justifique:
a) El tipo de enlace dentro de cada compuesto.
b) La variación de los puntos de fusión.
c) Si todas las moléculas tienen una geometría angular, ¿Cuál será la más polar?



Solución

a) En todos los compuestos el enlace es covalente, ya que todos están formados por elementos que tienden a completar su capa de valencia compartiendo electrones.

b) El agua es la que tiene el punto de fusión más alto por presentar enlace de hidrógeno, ya que en las demás especies el enlace intermolecular presente es debido a las fuerzas de Van der Waals que aumentan con el tamaño.

c) La más polar será la molécula de agua, es donde la diferencia de electronegatividad entre el hidrógeno y el oxigeno es mayor y por lo tanto los enlaces estarán más polarizados y el momento dipolar resultante será mayor

Cuestión 10

Dadas las energías reticulares de las siguientes sustancias:

	U (kJ/mol)
NaF	- 914
NaCl	- 770
NaBr	- 728

Razone cómo varían:
a) Sus puntos de fusión
b) Su dureza.
c) Su solubilidad en agua.

Solución
a) Para fundir un compuesto iónico es necesario romper los enlaces iónicos, y cuanto más fuerte sea el enlace mayor será la energía reticular, el orden será: NaF> NaCl >NaBr

*b) Para rayar un compuesto iónico es necesario, también, romper el enlace iónico y el orden será el mismo que el anterior: NaF> NaCl >Na*Br

c) Para disolver un compuesto con enlace iónico es necesario romper el mismo a lo que se opone la energía reticular y el orden será inverso al anterior: $NaF < NaCl < NaBr$

Cuestión 11

Justifique la veracidad de las siguientes afirmaciones:
a) El agua pura es mala conductora de la electricidad.
b) El cloruro de sodio, en estado sólido, conduce la electricidad.
c) La disolución formada por cloruro de sodio en agua conduce la electricidad.

Solución

a) ***Verdadero****, la molécula de agua tiene enlace covalente y conduce mal la corriente eléctrica.*

b) ***Falso****, en estado sólido los compuestos iónicos no conducen la corriente eléctrica por no tener los iones movilidad.*

c) ***Verdadero****, cuando un compuesto iónico está disuelto, se separa en sus iones solvatados (rodeados de moléculas de agua) y éstos se pueden mover cuando son sometidos a un campo eléctrico.*

Cuestión 12

Dadas las especies moleculares PF_3 y SiF_4.
a) Determine su geometría mediante la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia
b) Razone si los enlaces serán polares.
c) Razone si las moléculas presentarán momento dipolar.

Solución

a) En el PF_3*, el fósforo aporta los cinco electrones de valencia (*$2s^2 2p^3$*) y los flúor contribuyen con uno cada uno, 5 (P) + 1·3(F) = 8 electrones, el fósforo que es el átomo central está rodeado de ocho electrones es decir cuatro pares, de los cuales tres son compartidos y uno no compartido por lo que la geometría será de pirámide de base triangular.*

En el SiF_4*, el silicio aporta 4 electrones y los flúor uno cada uno por lo que el silicio está rodeado de cuatro pares de electrones y la geometría será*

tetraédrica.

b) En los dos casos los enlaces serán polares ya que el flúor es más electronegativo que el fósforo o el silicio.

c) SiF_4, aunque los enlaces están polarizados, al tener simetría tetraédrica el momento dipolar resultante es cero.

PF_3, los enlaces están polarizados y no se anulan, por lo que será polar.

Cuestión 13

Los átomos A, B, C y D corresponden a elementos del mismo período y tienen 1,3, 5 y 7 electrones de valencia, respectivamente. Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
a) ¿Qué fórmulas tendrán los compuestos formados por A y D, y por B y D?
b) ¿El compuesto formado por B y D será iónico o covalente?
c) ¿Qué elemento tiene la energía de ionización más alta y cuál más baja?

Solución

a) configuraciones electrónicas:

A: ns^1
B: ns^2p^1
C: ns^2p^3
D: ns^2p^5

AD, cada átomo de A cede un electrón a D, por lo que A queda cargado con carga positiva y D con carga negativa. De esta forma todos los átomos adquieren la configuración de gas noble y el enlace será iónico.

BD_3 cada átomo de A comparte un par de electrones con D formando tres enlaces covalentes y adquiriendo todos los átomos la configuración de gas noble.

b) Se ha respondido en el apartad anterior.

c) El de mayor energía de ionización debe ser el D, ya que es el que tendrá mayor carga nuclear y menor tamaño por tener siete electrones de valencia, por tal motivo los electrones estarán más fuertemente atraídos.
El de menor energía de ionización será el A, ya que tendrá menor carga nuclear y el electrón estará menos atraído por el núcleo y se necesitará menos energía para quitarlo.

Cuestión 14

Describa el tipo de fuerzas que hay que vencer para llevar a cabo los siguientes procesos:
a) Fundir hielo
b) Hervir bromo (Br_2)
c) Fundir cloruro de sodio.

Solución

a) Para fundir hielo hay que romper los enlaces de hidrógeno que existen entre las moléculas de agua, además de las fuerzas de Van der Waals.

b) Para hervir Br_2 hay que romper fuerzas intermoleculares de de Van der Waals.

c) Para fundir cloruro de sodio hay que romper el enlace iónico, hay que vencer las fuerzas de atracción electrostáticas entre iones de distinto signo.

Cuestión 15

Explique desde el punto de vista de las interacciones moleculares los siguientes hechos:
a) El etano tiene un punto de ebullición más alto que el metano
b) El etanol tiene un punto de ebullición más alto que el etano.

Solución

a) *En ambos compuestos existen fuerzas de dispersión de London que aumentan con la masa y con la longitud de la cadena por lo que el etano tendrá mayor punto de fusión que el metano.*

b) El etanol posee enlaces de hidrógeno y además de las de Van der Waals, mientras que el etano sólo posee enlace por fuerzas de dispersión de London (Fuerzas de Van der Waals).

Cuestión 16

a) Represente la estructura del trifluoruro de fósforo, según la teoría de Lewis.
b) Indique cuál será su geometría según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
c) ¿Podrá tener el fósforo una covalencia superior a la presentada en el

trifluoruro de fósforo? Razone la respuesta.

Solución

a)

:F̤̈—P̈—F̤̈:
|
:F̤̈:

b) El P está rodeado de cuatro pares de electrones, de ellos tres son compartidos y uno no compartido, por lo que su geometría será de pirámide de base triangular.

c) Si porque el fósforo está en el tercer periodo y posee orbitales ***d*** *en la capa de valencia, por lo que puede albergar más de cuatro pares de electrones.*

Cuestión 17

La tabla que sigue corresponde a los puntos de fusión de distintos sólidos iónicos:

Compuesto	Na F	NaCl	NaBr	NaI
Punto de fusión ºC	980	801	755	651

Considerando los valores anteriores: a) Indique cómo variará la energía reticular en este grupo de compuestos. b) Razone cuál es la causa de esa variación.

Solución

a) La energía reticular varía: Na F >NaCl >NaBr >NaI

b) Para fundir un compuesto con enlace iónico es necesario romper ese enlace y por lo tanto el de mayor punto de fusión tendrá también mayor energía de enlace, la energía reticular es directamente proporcional a la carga e inversamente proporcional a la distancia. En esta serie todos los iones tienen la misma carga pero el radio de los aniones va aumentando al ir bajando en el grupo, luego en ese sentido debe disminuir la energía reticular.

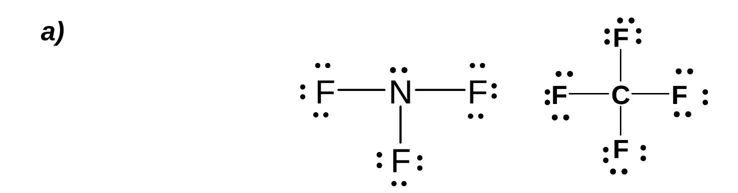
Cuestión 18

a) Escriba la estructura de Lewis para las moléculas NF_3 y CF_4.
b) Dibuje la geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.

c) Considerando las geometrías moleculares, razone acerca de la polaridad de ambas moléculas.
Datos: Números atómicos: C = 6; N = 7; F = 9.

Solución

a)



b) En el NF_3, el nitrógeno aporta sus cinco electrones de valencia ($2s^2 2p^3$) y cada flúor aporta 1, el número de electrones que rodea al átomo central es 5(N) + 1·3 (F) = 8 electrones es decir el nitrógeno está rodeado de cuatro pares de electrones de los que tres son compartidos y uno no compartido, por lo que tendrá una geometría de pirámide triangular.

En el CF_4 el carbono contribuye con sus cuatro electrones de valencia ($2s^2 2p^2$) y los flúor aportan uno cada uno de ellos, el carbono está rodeado de cuatro pares de electrones y todos son compartidos por lo que su geometría será tetraédrica.

c) En ambas moléculas el enlace entre el flúor y el otro átomo carbono o nitrógeno está polarizado pero debido a las geometrías en el tetrafluoruro de carbono se anulan y el momento dipolar es cero. En el trifluoruro de nitrógeno no se anulan y la molécula será polar.

Cuestión 19

a) Escriba las estructuras de Lewis correspondientes a las moléculas de etano (CH_3CH_3) y eteno ($CH_2 = CH_2$)
b) Explique qué tipo de hibridación tiene el carbono en cada compuesto.

Solución

a)



b) En el CH_3CH_3, los dos carbonos tienen hibridación sp^3.
En el $CH_2 = CH_2$, los dos carbonos tienen hibridación sp^2.

Cuestión 20

Dadas las especies químicas H_2S y PH_3:
a) Represéntelas mediante diagramas de Lewis.
b) Prediga la geometría de las especies anteriores según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
c) Indique la hibridación que presenta el átomo central en cada especie.

Solución

a) H—S—H H—P—H
H

b) En H_2S, El S aporta sus seis electrones de valencia ($3s^23p^4$) y cada hidrógeno aporta uno por lo que el azufre está rodeado de cuatro pares de electrones de los que dos son compartidos y dos sin compartir, su geometría será angular.
En PH_3, el P contribuye con cinco electrones ($3s^23p^3$) y cada hidrógeno aporta uno, por lo que el átomo central (el fósforo) está rodeado de cuatro pares de electrones de los que tres son compartidos y uno no compartido, por lo que su geometría será de pirámide trigonal.

c) *En ambos casos la hibridación de los átomos centrales S y P es sp^3.*

Cuestión 21

Indique el tipo de hibridación que presenta cada uno de los átomos de carbono en las siguientes moléculas:
a) $CH_3C{\equiv}CCH_3$
b) $CH_3CH{=}CHCH_3$
c) $CH_3CH_2CH_2CH_3$

Solución

a) C (CH_3): sp^3 C (C≡C): sp

b) C (CH_3): sp^3 C(CH =CH) sp^2 C (CH_3): sp^3

c) Todos los carbonos tienen hibridación sp^3.

Cuestión 22

Cuatro elementos se designan arbitrariamente como A, B, C y D. Sus electronegatividades se muestran en la tabla siguiente:

Elemento	A	B	C	D
Electronegatividad	3,0	2,8	2,5	2,1

Si se forman las moléculas AB, AC, AD y BD:
a) Clasifíquelas en orden creciente por su carácter covalente. Justifique la respuesta.
b) ¿Cuál será la molécula más polar? Justifique la respuesta.

Solución

a) *AD < BD < AC < AB*
Cuanta menos diferencia de electronegatividad haya entre los dos átomos, más carácter covalente tendrá el compuesto.

b) En este caso será al contrario, el compuesto que posea mayor diferencia de electronegatividad será el más polar: AD.

Cuestión 23

En función del tipo de enlace explique por qué:

a) El NH_3 tiene un punto de ebullición más alto que el CH_4.
b) El KCl tiene un punto de fusión mayor que el Cl_2.
c) El CH_4 es insoluble en agua y el KCl es soluble.

Solución

a) Las moléculas de amoniaco forman enlaces de hidrógeno entre sí y las moléculas de metano sólo forman enlaces de tipo de Van der Waals.

b) Para fundir KCl es necesario romper el enlace iónico que es más fuerte que el enlace por fuerzas de Waals, que es el que actúa entre las moléculas de Cl_2.

c) El CH_4 es una molécula apolar y por lo tanto insoluble en disolventes polares como el agua, en cambio el KCl es un compuesto iónico que se romperá al ser rodeados los iones por los dipolos de las moléculas de agua.

Cuestión 24

Explique, en función del tipo de enlace que presentan, las siguientes afirmaciones:
a) El cloruro de sodio es soluble en agua.
b) El hierro es conductor de la electricidad.
c) El metano tiene bajo punto de fusión.

Solución

a) *NaCl, tiene enlace iónico y los compuestos iónicos son solubles en agua por la interacción que se produce entre los iones de la red y los dipolos de las moléculas de agua.*

b) El hierro tiene enlace metálico y los electrones se mueven libremente cuando son sometidos a una diferencia de potencial.

c) El metano tiene enlaces intermoleculares de Van der Waals entre sus moléculas, como es una molécula de pequeña masa y volumen esas fuerzas son débiles.

Cuestión 25

a) ¿Por qué el H_2 y el I_2 no son solubles en agua y el HI sí lo es?
b) ¿Por qué la molécula BF_3 es apolar, aunque sus enlaces estén polarizados?

Solución

a) Las dos primeras, I_2 y H_2, serán muy poco solubles en agua ya que ambas son moléculas apolares y por lo tanto no interaccionan con el agua.

HI es una molécula covalente polar y reacciona con el agua:

$$HI + H_2O \rightarrow H_3O^+ + I^-$$

b) BF_3 los enlaces B-F están polarizados ya que el flúor es más electronegativo que el boro, pero al tener una geometría triangular plana el momento dipolar es cero.

Cuestión 26

Justifique las siguientes afirmaciones:
a) A 25°C y 1 atm, el agua es un líquido y el sulfuro de hidrógeno es un gas.
b) El etanol es soluble en agua y el etano no lo es.
c) En condiciones normales el flúor y el cloro son gases, el bromo es líquido y el yodo es sólido.

Solución

a) Entre las moléculas de agua se establecen enlaces de hidrógeno y en el sulfuro de hidrógeno no.

b) El etanol forma enlaces de hidrógeno con el agua y es soluble, el metano es apolar y por lo tanto muy poco soluble en agua.

c) Desde el flúor al yodo aumenta la masa y el volumen y en ese mismo sentido aumentan las fuerzas intermoleculares de Van der Waals y ese aumento justifica la variación en los puntos de fusión.

Cuestión 27

Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:

a) Los metales son buenos conductores de la electricidad.
b) Todos los compuestos de carbono presentan hibridación sp^3.
c) Los compuestos iónicos conducen la corriente eléctrica en estado sólido.

Solución

a) ***Verdadero****, ya que los electrones se pueden mover libremente a través del metal cuando son atravesados por una corriente eléctrica.*

b) ***Falso****, pueden tener hibridación sp, sp^2 o sp^3 dependiendo del tipo de hidrocarburo.*

c) ***Falso****, ya que en la red los iones no tienen movilidad.*

Cuestión 28

Dadas las especies químicas H_2S, PH_3 y CCl_4, indique:
a) La estructura de Lewis de cada molécula.
b) La geometría de cada molécula según la teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia.
c) La hibridación que presenta el átomo central de cada una de ellas.

Solución

a) En el SH_2, el azufre contribuye con sus seis electrones de valencia ($3s^2 3p^4$) y cada hidrógeno aporta un electrón por lo que el azufre estará rodeado de cuatro pares de electrones.
En el PH_3 el fósforo aporta cinco electrones de valencia y cada hidrógeno uno, por lo que el fósforo estará rodeado de cuatro pares de electrones.
El carbono aporta sus cuatro electrones de valencia ($2s^2 2p^2$) y cada cloro aporta un electrón, el carbono estará rodeado de cuatro pares de electrones.

:S̈—H | H   H—P̈—H | H   :C̈l: | :C̈l—C—C̈l: | :C̈l:

b) H_2S, El azufre está rodeado de cuatro pares de electrones de los que dos son compartidos y dos no compartidos su geometría será angular.
PH_3, el fósforo está rodeado de cuatro pares de electrones de los que tres compartidos y uno no compartido, la geometría será de pirámide de base triangular.
CCl_4, el carbono está rodeado de cuatro pares de electrones y los cuatro son compartidos por lo que su geometría será tetraédrica.
c) Todos los átomos centrales: S, P y C tienen hibridación sp^3.

Cuestión 29

A partir de los átomos A y B cuyas configuraciones electrónicas son, respectivamente, $1s^2 2s^2 2p^2$ y $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
a) Explique la posible existencia de las moléculas AB, AB_2, AB_4.
b) Justifique la geometría de la molécula AB_4
c) Discuta la existencia o no de momento dipolar en AB_4

Solución

a) Sólo podrá existir la molécula AB_4, ya que de esta manera A comparte un par de electrones con cada átomo B y todos los átomos adquieren la configuración de gas noble. Los otros dos compuestos no pueden existir ya que no llegarían a completar la citada configuración de gas noble.

b) A está rodeado de cuatro pares de electrones de los cuales los cuatro son compartidos por lo que su geometría será tetraédrica.

c) Aunque los enlaces estén polarizados, al tener la geometría tetraédrica la molécula será apolar.

Cuestión 30

Comente, razonadamente, la conductividad eléctrica de los siguientes sistemas:
a) Un hilo de cobre.
b) Un cristal de $Cu(NO_3)_2$.
c) Una disolución de $Cu(NO_3)_2$.

Solución

a) Será conductor ya que el cobre es un metal que permite paso de electrones a su través.

b) Será un sólido no conductor ya que los iones están rígidamente unidos en la red iónica y no podrán moverse.

c) Será conductora, en disolución acuosa se habrá roto la red y lo que tendremos serán iones NO_3^- e iones Cu^{2+} que se moverán cuando se someta a una diferencia de potencial.

Cuestión 31

Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
a) El punto de ebullición del butano es menor que el de 1-butanol
b) La molécula $CHCl_3$ posee una geometría tetraédrica con el átomo de carbono ocupando la posición central.
c) El etano es más soluble en agua que el etanol.

Solución

a) ***Verdadero****, la masa de ambas moléculas es parecida, pero el 1-butanol posee enlaces de hidrógeno entre los hidrógenos del grupo alcohólico de una molécula con el oxigeno del grupo alcohólico de otra molécula y el butano sólo posee entre las moléculas enlaces intermoleculares de Van der Waals que son más débiles.*

b) ***Verdadero****, el carbono está en el centro de un tetraedro y los tres cloros y el hidrógeno estarán en los vértices del mismo. Como la distancia de los enlaces C-Cl, C-H no son las mismas el tetraedro será irregular.*

c) ***Falso****, el etanol formará enlaces de hidrógeno con el agua y se disolverá. El etano es una molécula covalente apolar y será poco soluble en disolventes polares como el agua.*

Cuestión 32

Dados los siguientes compuestos: CaF_2, CO_2, H_2O. **a)** Indique el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos. **b)** Ordene los compuestos anteriores de menor a mayor punto de ebullición. Justifique las respuestas.

Solución

a) CaF_2 *enlace iónico*
CO_2 *enlace covalente*
H_2O *enlace covalente*
CaF_2*, está formada por un elemento con baja energía de ionización como el calcio y otro con gran afinidad electrónica como el flúor, de forma que el calcio cede dos electrones a los dos átomos de flúor y ambos adquieren la configuración de gas noble. La especie formada* CaF_2 *tiene menos energía que las especies atómicas de procedencia.*
CO_2*, esta molécula está formada por dos átomos de la derecha de la Tabla Periódica y la forma de adquirir la configuración de gas noble es compartiendo dos pares de electrones entre el carbono y cada átomo de oxigeno.*

H_2O, el hidrógeno y el oxigeno tienen energías de ionización elevadas, por lo que para adquirir la configuración de gas noble, el oxigeno comparte un par de electrones con cada átomo de hidrógeno.

b) $CO_2 < H_2O < CaF_2$
El de mayor punto de fusión es el que posee enlace iónico, ya que en la fusión se rompe ese enlace, en los covalentes solamente se rompen los enlaces intermoleculares y el enlace intermolecular más fuerte se da en el agua que tiene enlaces de hidrógeno.

Cuestión 33

En función del tipo de enlace explique por qué: **a)** El NH_3 tiene un punto de ebullición más alto que el CH_4. **b)** El KCl tiene un punto de fusión mayor que el Cl_2. **c)** El CH_4 es insoluble en agua y el KCl es soluble.

Solución

a) En el NH_3 se forman enlaces de hidrógeno mientras en el CH_4 sólo existen enlaces intermoleculares de Van der Waals que son más débiles.

b) Para fundir KCl es necesario romper el enlace iónico que es fuerte, mientras para fundir Cl_2 es necesario romper enlaces intermoleculares que son mucho más débiles.

c) El CH_4 es una molécula apolar y por lo tanto insoluble en agua que es polar; el KCl está formado por iones y por lo tanto interacciona ton el agua a través de enlaces ion- dipolo, por lo tanto se disuelve.

Cuestión 34

Dados los siguientes compuestos: CaF_2, CO_2, H_2O.
a) Indique el tipo de enlace predominante en cada uno de ellos.
b) Ordene los compuestos anteriores de menor a mayor punto de ebullición.
Justifique las respuestas.

Solución

a*) CaF_2, iónico, ya que se une un metal con un no metal, situado uno a la derecha y otro a la izquierda de la tabla periódica.*

CO_2, covalente, pues se unen dos elementos de la derecha de la tabla periódica a los que le faltan pocos electrones para completar la capa de valencia y por tener la misma tendencia ambos, comparten electrones. El C comparte dos electrones con cada oxígeno.
H_2O, covalente, ya que el oxígeno comparte cada uno de sus electrones desapareados con un átomo de hidrógeno.

b) $CO_2 < H_2O < CaF_2$

Entre las moléculas de CO_2 sólo hay fuerzas de Van der Waals de tipo London, mientras que entre las moléculas de agua existen además enlaces de hidrógeno. En el CaF_2 hay atracciones electrostáticas entre los iones que forman el cristal.

TEMA 3

TERMOQUÍMICA Y CINÉTICA

3.1.- Termoquímica

Aspectos teóricos

3.1.1 Introducción

La termoquímica consiste en la aplicación del Primer Principio de la Termodinámica[1] *a las reacciones químicas. Relaciona los datos sobre las energías intercambiadas en los procesos químicos con las magnitudes termodinámicas, energía interna y entalpía.*

Las reacciones que desprenden calor son llamadas exotérmicas, y la cantidad de calor cedido se expresa como una cantidad negativa. Las reacciones que absorben calor se llaman endotérmicas y la cantidad de calor absorbido se expresa como una cantidad positiva.

Definimos energía interna como una función de estado cuya variación, en un proceso a volumen constante, corresponde al calor desprendido o absorbido en esa reacción: $\Delta U = Q_V$. *La energía interna es una función de estado, por lo tanto su valor es incalculable para una situación específica del sistema, pero sí podemos calcular la variación entre dos estados del mismo.*

Dado que la mayor parte de los procesos químicos tienen lugar a presión constante, al calor intercambiado en estas condiciones se le llama incremento de entalpía: $\Delta H = Q_P$. *La entalpía de reacción se encuentra relacionada con la energía interna por medio del trabajo de expansión:* $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta H + \Delta n \cdot R \cdot T$, *donde* Δn *es la variación de moles en fase gaseosa que existen entre los productos y los reactivos en la reacción.*

3.1.2 Entalpía de reacción estándar

Se define como la variación de entalpía cuando los reactivos se convierten en productos, para una reacción en que unos y otros están en sus estados estándar. El estado estándar de una sustancia sólida o líquida es el elemento o compuesto puro a la presión de

---

[1] Primer Principio de la Termodinámica: "La energía del Universo se mantiene constante".

1 bar (10^5 Pa[2]) y a la temperatura de interés. Para un gas, el estado estándar es el gas puro con comportamiento de gas ideal a 1 bar de presión y a la temperatura de interés. Aunque la temperatura no forma parte de la definición del estado estándar, es necesario especificarlo cuando se tabulan valores de ΔH^o, porque depende de la temperatura. Los valores dados son todos a 298'15K (25ºC).

Algebraicamente: $\Delta H^{o} = \sum \Delta H^{o}_{f(productos)} - \sum \Delta H^{o}_{f(reactivos)}$

Esta definición emana de la propiedad que posee la entalpía de ser una función de estado, esto es, sólo depende del estado inicial y final del sistema y no del camino por el que transcurre la reacción.

3.1.3 Energía de enlace

Otra cantidad relacionada con el calor de reacción es la energía de enlace. Cuando se forma un enlace químico se desprende calor; por consiguiente se necesita suministrar calor para romper un enlace. La energía de enlace es el promedio del calor necesario para romper un determinado tipo de enlace químico en distintos compuestos en fase gaseosa, dejando en libertad sus átomos constituyentes también en fase gaseosa.

$$\Delta H^{o} = \Sigma \text{ energía enlaces rotos} - \Sigma \text{ energía enlaces formados}$$

3.1.4 Entalpía de formación estándar

Es la energía de reacción estándar correspondiente a la formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar. Se representa por ΔH^0_f. Por definición, la entalpía de formación de los elementos en su forma más estable es igual a cero.

3.1.5 Ley de Hess

"La variación de entalpía asociada a una reacción química es la misma si la reacción se verifica directamente en una sola etapa, o bien si tiene lugar en varias etapas". Esto es consecuencia de que la entalpía es una función de estado y la variación que se produce en una función de estado cuando evoluciona desde un punto hasta otro, sólo depende del punto de partida y del de llegada y no del camino por donde transcurre la reacción.

3.1.6 Espontaneidad, entropía y energía libre de Gibbs

Un proceso espontáneo es un proceso que tiene lugar en un sistema que se deja que evolucione por si mismo. Un proceso no espontáneo no se produce a menos que se aplique

[2] La IUPAC recomendó hace tiempo que el estado estándar de presión se cambiara de 1 atm a 1 bar, aunque la mayor parte de las tablas utilizan todavía el estándar de 1 atm, si bien los efectos de este cambio son muy pequeños y pueden ser despreciados.

de forma continua alguna acción externa. Si un proceso es espontáneo, el proceso inverso es no espontáneo. La segunda ley de la termodinámica versa sobre este fenómeno. Existe una magnitud, S, llamada entropía, la cual es una función de estado, de forma que en un proceso irreversible la entropía del universo aumenta. En un proceso reversible la entropía del universo permanece constante.

La entropía es una medida del desorden de un sistema, y al ser una función de estado, necesita un valor de referencia. Este valor de referencia enunciado es el tercer principio de la Termodinámica: "La entropía de una sustancia en su estado de cristalización más estable es cero en el cero absoluto de temperaturas (0K)"

A fin de calcular el valor de ΔS para un sistema que sufre un cambio de estado se utiliza la siguiente relación: $\Delta S = q_{rev}/T$, que puede emplearse para cualquier cambio de estado isotérmico y en la cual q_{rev} es el calor que se produciría si el cambio de estado se realizase de forma reversible.

La segunda ley estudia ΔS para el universo, de modo que a fin de juzgar si un proceso puede producirse necesitaremos calcular no sólo ΔS para el sistema, sino también para el ambiente, ya que la suma de estas dos cantidades nos da ΔS para el universo.

Usar la entropía como criterio de espontaneidad es incómodo y a fin de superar esta dificultad se ha introducido otra función de estado llamada energía libre, G: $G=H-TS$, ó $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$. Si $\Delta G=0$ para un determinado proceso, éste está en equilibrio; si $\Delta G<0$, el proceso es espontáneo. El proceso para el que $\Delta G>0$ no es espontáneo y el sistema sólo puede experimentar tal proceso bajo la influencia del ambiente entorno.

La expresión anterior puede utilizarse para hacer algunas predicciones cualitativas. Si ΔH es negativo y ΔS es positivo, la expresión $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ es negativa para cualquier temperatura, el proceso es espontáneo a cualquier temperatura. Si ΔH es positivo y ΔS es negativo, ΔG es positivo a cualquier temperatura y el proceso es no espontáneo. Si ΔH y ΔS son ambos negativos o ambos positivos, el valor positivo o negativo de ΔG depende de la temperatura. En general, si una reacción tiene valores negativos tanto de ΔH como para ΔS, es espontánea a temperaturas más bajas, mientras que si ΔH y ΔS son ambos positivos, la reacción es espontánea a temperaturas más altas.

3.1.7 Energía libre de Gibbs estándar de formación

Es la variación de energía Gibbs para una reacción en la que se forma una sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en su forma física de referencia y en estado estándar. Esto conduce al valor cero para las energías de Gibbs de formación de los elementos.

Energía de Gibbs estándar de reacción.

Para calcular ΔG^o de una reacción: $\Delta G^o = \Sigma\Delta G^o f_{(productos)} - \Sigma\Delta G^o_{f(reactivos)}$

FORMULARIO-RESUMEN

Primer Principio de la Termodinámica: $\Delta U = q + W$

(ΔU=variación de energía interna; q=calor; W=trabajo mecánico)
El criterio de signos que se sigue es que todo lo que aumenta la energía del sistema se le da signo positivo y lo que la disminuye signo negativo. Así, si el calor es absorbido por sistema q>0. Si se realiza un trabajo sobre el sistema, w>0
Una energía que abandona el sistema lleva un signo negativo. Así, si un calor es cedido por el sistema, q<0. Si un trabajo es realizado por el sistema, w<0.

Entalpía:
H=U+PV

Calores de reacción
$q_p = \Delta H$ $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot RT$
$q_v = \Delta U$ $q_p = q_v + \Delta n \cdot RT$

Entalpía estándar de reacción:

$$\Delta H^{o} = \sum \Delta H^{o}_{f(productos)} - \sum \Delta H^{o}_{f(reactivos)}$$

Si $\Delta H^{o} < 0$, *la reacción es exotérmica*

Si $\Delta H^{o} > 0$, *la reacción es endotérmica*

$$\Delta H^{o} = \Sigma \text{ energía enlaces rotos} - \Sigma \text{ energía enlaces formados}$$

Segundo Principio de la Termodinámica

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} > \frac{q_{irrev}}{T}; \quad (\Delta S)_{sistema\ aislado} > 0$$

Entropía estándar de reacción:

$$\Delta S^{0} = \sum S^{0}_{productos} - \sum S^{0}_{reactivos}$$

Energía libre de Gibbs: *G=H-TS, de forma que para un proceso, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$*

- *Si $\Delta G < 0$, el proceso es espontáneo.*
- *Si $\Delta G = 0$, el sistema se encuentra en equilibrio.*
- *Si $\Delta G > 0$, la transformación inversa se realiza de forma espontánea.*

ΔH	***ΔS***	***Espontaneidad de la reacción***
<0	*>0*	*Siempre*
<0	*<0*	*A temperaturas muy bajas*
>0	*>0*	*A temperaturas suficientemente elevadas*
>0	*<0*	*Nunca*

Energía libre estándar de una reacción:

$$\Delta G^{0} = \sum \Delta G^{0}_{f\ (productos)} - \sum \Delta G^{0}_{f(reactivos)}$$

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 1

Indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones, relativas a la variación de energía libre de Gibbs, ΔG, es verdadera o falsa:
a) Puede ser positiva o negativa, pero nunca puede ser cero.
b) Es independiente de la temperatura.
c) Cuando ΔG es negativo, la reacción es espontánea.

Solución

a) Falso. *$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, es decir ΔG consta de la suma de dos términos, uno que es la variación de entalpía (ΔH) y otro, el término entrópico ($-T\Delta S$), que está referido a la variación orden-desorden de la reacción. Luego la suma de estos dos términos puede ser positiva (reacción no espontánea de izquierda a derecha), negativa (reacción espontánea de izquierda a derecha) y cero cuando la reacción se encuentra en equilibrio termodinámico.*

b) Falso. *Como se puede observar el término entrópico ($-T\Delta S$) es directamente proporcional a la temperatura, luego ΔG depende de la temperatura.*

c) Verdadero. *Si ΔG es negativo quiere decir que los reactivos tienden a pasar a productos espontáneamente cediendo energía (de ahí el signo negativo de ΔG) y adquiriendo el sistema un estado de menor energía y por lo tanto más estable.*

Cuestión 2

Explique cómo variará con la temperatura la espontaneidad de una reacción química en la que $\Delta H^o<0$ y $\Delta S^o<0$, suponiendo que ambas magnitudes permanecen constantes con la variación de temperatura.

Solución

a) $\Delta G^o=\Delta H^o-T\Delta S^o$. Para temperaturas bajas el término entrópico ($-T\Delta S^o$) es mayor que cero (tiene un valor positivo) y menor en valor absoluto al termino entálpico (ΔH^o). Decimos que el término entálpico predomina sobre el término entrópico. Luego $\Delta G=\Delta H-T\Delta S^o<0$ y la reacción es espontánea.

b) Para altas temperaturas el término entrópico es positivo y mayor en valor absoluto que el término entálpico que es negativo. Luego el término entrópico predomina sobre el término entálpico y $\Delta G=\Delta H-T\Delta S>0$ y la reacción es no espontánea.

Cuestión 3

Indique, razonando la respuesta, si son verdaderas o falsas las siguientes proposiciones:
a) La energía libre depende de la temperatura.
b) No basta que una reacción sea exotérmica para que sea espontánea.
c) En una reacción química la variación de entropía es siempre positiva.

Solución

a) Verdadero. $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, como vemos ΔG depende del término entrópico ($-T\Delta S$) y este depende de la temperatura.

b) Verdadero. Puede ocurrir que el término entálpico sea negativo y el término entrópico sea positivo y mayor en valor absoluto que ΔH, con lo cual predomina el término entrópico sobre el término entálpico, y ΔG será positivo y por lo tanto la reacción es no espontánea.

c) La entropía es una medida del desorden del sistema, y esta puede aumentar o disminuir, es decir ΔS puede ser positiva o negativa, si consideramos un sistema cerrado o abierto. Si consideramos un sistema aislado, es decir si consideramos el reactor y el medio ambiente que lo rodea (un ejemplo es el universo), según enuncia el Segundo Principio de la Termodinámica, "la entropía total siempre aumenta en un proceso irreversible y permanece constante en un proceso reversible".

Cuestión 4

Dados los procesos:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H < 0$$

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H > 0$$

a) Indique de forma razonada, cómo será el signo de ΔS en cada reacción.
b) Analice la espontaneidad de ambos procesos.

Solución

a) La entropía es una medida del desorden del sistema, y esta puede aumentar o disminuir. En general una reacción que origina un aumento en el número de moles de gas va siempre acompañada de un aumento de la entropía y en este caso (reacción 1ª) disminuye el número de moles gaseosos que pasan de cuatro a dos, luego la entropía disminuye. El signo es negativo.
En cuanto a la segunda reacción, el desorden y por lo tanto la entropía aumenta al aumentar el movimiento caótico de las moléculas de agua al pasar de líquido a vapor de agua. La entropía aumenta y el signo es positivo.

b) $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, a bajas temperaturas puesto que el término entálpico (ΔH) es negativo y predominará sobre el término entrópico ($-T\Delta S$) que es positivo, ΔG es negativo y la reacción es espontánea. En cambio a altas temperaturas es el término entrópico el que predominará sobre el término entálpico y ΔG es positivo luego la reacción es no espontánea.
En la segunda reacción, a bajas temperaturas predominará el término entálpico (ΔH) que es positivo, sobre el término entrópico ($-T\Delta S$) que es negativo y ΔG es positivo, luego la reacción es no espontánea. A altas temperaturas ocurre al contrario, es el término entálpico el que predominará sobre término entrópico y ΔG es negativo y la reacción es espontánea.

Cuestión 5

Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
a) Algunas reacciones exotérmicas son espontáneas.
b) En ciertas reacciones químicas, la variación de entalpía coincide con la variación de energía interna.
c) La variación de entropía de una reacción espontánea puede ser negativa.

Solución

a) Verdadero, se cumple para todas aquellas en que el término entálpico (ΔH) que es negativo predomine sobre el término entrópico ($-T\Delta S$), o ambos términos sean negativos. Recordemos que una reacción es espontánea cuando $\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$. Aquellas reacciones exotérmicas en las que el término entrópico sea positivo y predomine sobre el término entálpico, $\Delta G=\Delta H-T\Delta S>0$, no serán espontáneas.

b) Verdadero. Se cumple cuando el trabajo termodinámico es cero; esto sucede cuando no hay variación en el número de moles gaseosos entre los reactivos y productos.
$\Delta H=\Delta U+p\Delta V=\Delta U+\Delta n\cdot RT$

cuando Δn=0, no hay variación en el número de moles gaseosos entre reactivos y productos, ΔH=ΔU.

c) Verdadero, pues la reacción es espontánea cuando ΔG<0, indistintamente del valor de la variación de entropía ΔS. Un ejemplo lo tenemos en la solidificación del agua líquida a bajas temperaturas (por ejemplo –50ºC), pues disminuye el desorden (ΔS<0) y el término entálpico (ΔH<0), predomina sobre el término entrópico (-TΔS>0) y la reacción es espontánea: ΔG=ΔH-TΔS<0.

Cuestión 6

Dada la reacción: $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$. Razone:
a) Si a una misma temperatura, el calor desprendido a volumen constante es mayor, menor o igual que el desprendido si la reacción tuviera a presión constante.
b) Si la entropía en la reacción anterior aumenta o disminuye.

Solución

a) La relación entre el calor a presión constante (ΔH) y el calor a volumen constante (ΔU) es: ΔH=ΔU+pΔV=ΔU+ΔnRT, siendo Δn la variación en el número de moles gaseosos de la reacción. En este caso Δn=-5, luego el trabajo termodinámico (ΔnRT) es una cantidad negativa, luego el calor desprendido a presión constante (ΔH) será menor que el calor desprendido a volumen constante.

b) Según explicamos antes, la entropía disminuye cuando se origina una disminución de los moles de gas en la reacción. En este caso en los reactivos hay 9 moles y en los productos sólo 4 moles luego la entropía disminuirá.

Cuestión 7

Indique razonadamente si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
a) Toda reacción química exotérmica es espontánea.
b) En toda reacción química espontánea, la variación de entropía es positiva.
c) En el cambio de estado $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ se produce un aumento de entropía.

Solución

a) Falso. Para que una reacción sea espontánea la variación de energía libre (ΔG) debe ser menor que cero. ΔG=ΔH-TΔS, cuando el término entrópico (-TΔS) es

positivo y mayor en valor absoluto que el término entálpico (ΔH) la reacción es no espontánea.
b) Falso. Como hemos dicho antes la entropía es una magnitud termodinámica que nos mide el estado de desorden del sistema, y puede aumentar o disminuir. Un ejemplo de reacción espontánea en la que la entropía disminuye es la condensación del vapor de agua a 50 ºC.

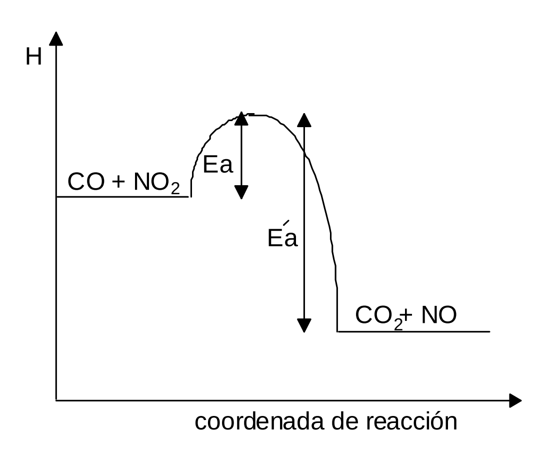
c) Verdadero. Según hemos estudiado antes la entropía aumenta (al igual que el desorden) cuando en la reacción se origina un aumento del número de moles gas, como es en este caso.

Cuestión 8

Dada la reacción: $CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$.
a) Dibuje el diagrama de entalpía teniendo en cuenta que las energías de activación para la reacción directa e inversa son 134 kJ/mol y 360 kJ/mol.
b) Justifique si la reacción directa es exotérmica o endotérmica.

Solución

a)



b) Puesto que el contenido energético de los productos es menor que el de los reactivos la reacción es exotérmica. La entalpía de la reacción sería la diferencia entre la energía de activación del proceso directo menos la energía de activación del proceso inverso. ΔH_r *= 134 kJ – 360 kJ = -260 kJ*

Cuestión 9

En una reacción en la que ΔH<0 y ΔS<0, se considera que ambas funciones termodinámicas permanecen constantes al cambiar la temperatura. Razone, en función de la temperatura, cuándo esta reacción:
a) Estará en equilibrio.
b) Será espontánea.

Solución

a) Una reacción se encuentra en equilibrio termodinámico cuando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, y esto sucede cuando el término entrópico (-TΔS) iguale en valor absoluto y signo contrario al término entálpico (ΔH), esto sucede en este caso a una cierta temperatura tal que $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$.

b) Una reacción es espontánea cuando $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ y esto sucede cuando el término entálpico (ΔH) que es negativo, es mayor en valor absoluto que el término entrópico (-TΔS°) que es positivo.

Cuestión 10

Dada reacción: $N_2O\ (g) \rightarrow N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ $\Delta H = 43\ KJ$ $\Delta S = 80\ J/K$.

a) Justifique el signo positivo de la variación entropía.
b) Si se supone que esas funciones termodinámicas no cambian con la temperatura ¿será espontánea la reacción a 27 ºC?

Solución

a) El desorden y por lo tanto la entropía en una reacción, aumenta cuando se origina un aumento de moles de gas. En este caso, en los productos hay 1,5 moles y en los reactivos solo un mol. Luego la entropía aumenta y el signo de ΔS es positivo.

b) Una reacción es espontánea cuando ΔG = ΔH-TΔS < 0 y en este caso vale:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 43\ kJ - (273+27)\ K \cdot 80\ J/K \cdot \frac{1kJ}{1000J} = 19\ kJ > 0$*, luego la reacción es no espontánea.*

Cuestión 11

a) Razone si cuando un sistema gaseoso se expansiona disminuye su energía interna.
b) Justifique cómo varía la entropía en la reacción:
$2KClO_4(s) \rightarrow 2KClO_3(s) + O_2(g)$

Solución

a) Según el primer principio: $\Delta U=Q-W=Q-p\Delta V$, y puesto que $\Delta V=V_{final}-V_{inicia} > 0$, el término $-p\Delta V<0$, luego el sistema disminuye su energía interna.

b) Al aumentar el número de moles de gas que se originan en la reacción aumenta el desorden y por lo tanto la entropía (de ningún mol en estado gaseoso se pasa a un mol).

Cuestión 12

Razone la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones, en relación con un proceso exotérmico:
a) La entalpía de los reactivos es siempre menor que la de los productos.
b) El proceso siempre será espontáneo.

Solución

*a) **Falso**. Puesto que la entalpía de reacción es la diferencia entre la entalpía de los productos y la entalpía de los reactivos y el enunciado indica que la reacción es exotérmica, es decir tiene signo negativo, ello indica que la entalpía de los reactivos debe ser mayor que la entalpía de los productos.*

*b) **Falso**. Para que una reacción sea espontánea la variación de energía libre (ΔG) debe ser menor que cero. $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, cuando el término entrópico ($-T\Delta S$) es positivo y mayor en valor absoluto que el término entálpico (ΔH) la reacción es no espontánea.*

Cuestión 13

Indique, razonadamente, cómo variará la entropía en los siguientes procesos:
a) Disolución de nitrato de potasio, KNO_3, en agua.
b) Solidificación del agua.
c) Síntesis del amoniaco: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

Solución

a) Al disolverse una sal en agua los iones pasan de un estado de ordenación cristalina a un desorden total en el seno de la disolución, por lo tanto la entropía aumentará.
b) En la solidificación de agua las moléculas de líquido pasan de un estado de vibración alto y con pequeñas fuerzas intermoleculares a un estado de vibración bastante inferior y con unas fuerzas intermoleculares mucho más fuertes, con lo cual se produce una ordenación cristalina de dichas moléculas de agua. Esta ordenación hace que el desorden disminuya y la entropía también.

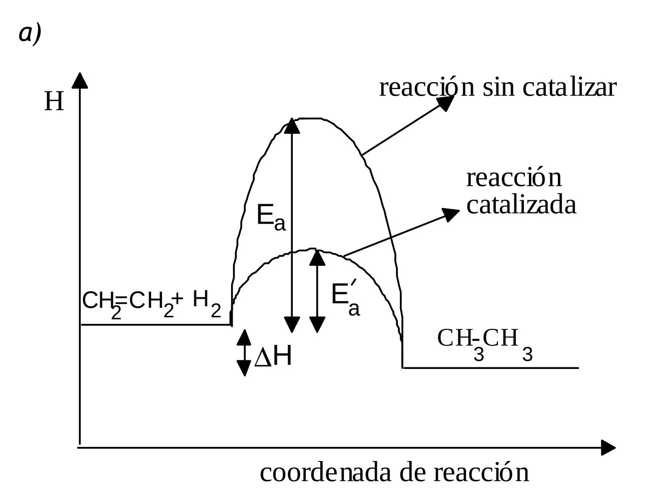
c) En la síntesis del amoniaco hay una reducción de las moléculas que hay en estado de gas (de cuatro pasan a dos), por lo tanto esta agrupación disminuye el desorden y también la entropía.

Cuestión 14

a) Dibuje el diagrama entálpico de la reacción: $CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_3$ sabiendo que la reacción directa es exotérmica y muy lenta, a presión atmosférica y temperatura ambiente.
b) ¿Cómo se modifica el diagrama entálpico de la reacción anterior por efecto de un catalizador positivo?
c) Justifique si la reacción inversa sería endotérmica o exotérmica.

Solución

a)



b) Como se puede apreciar en la figura el catalizador positivo crea un nuevo camino de reacción donde la energía de activación es mucho menor (E'_a), con lo que la velocidad de reacción aumenta notablemente.

c) Puesto que la reacción directa es exotérmica (se cede calor al pasar de reactivos a productos) la reacción inversa será endotérmica (es necesario aplicar calor para producirla), y el calor que es necesario aplicar será el mismo que el de la reacción directa.

Cuestión 15

Justifique si es posible que:
a) Una reacción endotérmica sea espontánea.
b) Los calores de reacción a volumen constante y a presión constante sean iguales en algún proceso químico.

Solución

a) Por supuesto que si. Según hemos dicho $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$, consta de dos términos el término entálpico (ΔH), y el término entrópico ($-T\Delta S$). Aunque el término entálpico (ΔH) sea positivo si el término entrópico ($-T\Delta S$) es negativo y mayor en valor absoluto que el término entálpico, la suma de los dos términos será menor que cero que es la condición para que una reacción sea espontánea.

b) Verdadero. Se cumple cuando el trabajo termodinámico es cero; esto sucede cuando no hay variación en el número de moles gaseosos entre los reactivos y productos.
$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$; cuando $\Delta n=0$, no hay variación en el número de moles gaseosos entre reactivos y productos, $\Delta H=\Delta U$.

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Problema 1

Calcule la variación de entalpía de reacción estándar de hidrogenación del acetileno (C_2H_2) para formar etano:

a) A partir de las energías medias de enlace: (C-H)=414 kJ/mol; (H-H)=436 kJ/mol; (C-C)=347 kJ/mol; (C≡C)=837 kJ/mol.

b) A partir de las entalpías de formación estándar del etano, $\Delta H_f^0(C_2H_6) = -85$ kJ/mol ; y del acetileno, $\Delta H_f^0(C_2H_2) = 227$ kJ/mol .

Solución

a) Escribimos la ecuación de hidrogenación del acetileno con formación de etano:

$$CH{\equiv}CH + 2H_2 \rightarrow CH_3\text{-}CH_3$$

y aplicamos la ecuación:

$\Delta H^o = \Sigma$ *energía enlaces rotos-* Σ *energía enlaces formados*

Enlaces rotos	*Enlaces formados*
1(C≡C)	*1(C-C)*
2(H-H)	*4(C-H)*

$$\Delta H_r^o = \Delta H^o\ (C \equiv C) + 2{\cdot}\Delta H^o(H\text{-}H)\text{-}4{\cdot}\Delta H^o(C\text{-}H)\text{-}\Delta H^o(C\text{-}C)$$

$$\Delta H_r^o = 837 + 2{\cdot}(436) - 4{\cdot}(414) - 347 = -294\ kJ/mol$$

b) Según la definición de entalpía de reacción:

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H^o_{f(productos)} - \sum \Delta H^o_{f\,(reactivos)} = \Delta H_f^o(CH_3\text{-}CH_3) - \Delta H_f^o\ (CH \equiv CH)\text{-}\Delta H_f^o\ (H_2)$$

$$\Delta H_r^o = -85 - 227 - 2(0) = -312\ kJ/mol$$

Problema 2

A partir de los datos suministrados, calcule la variación de la entalpía de formación estándar del propano.

Datos de energías medias de enlace en kJ/mol: (C-H)=414; (C-C)=347; (H-H)=436.

Dato de Entalpía de sublimación: C(s)→C(g), $\Delta H^0 = 712\ kJ/mol$.

Solución 1

Escribimos la ecuación de formación del propano: $3C(s) + 4H_2 \rightarrow C_3H_8(g)$. La entalpía de formación del propano se puede calcular a partir de la entalpía de reacción y a partir de las entalpías de enlace.
A partir de la entalpía de la reacción:

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H^o_{f(productos)} - \sum \Delta H^o_{f\,(reactivos)}$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H_f^o(C_3H_8) - 4 \cdot \Delta H_f^o\ (H_2) - 3 \cdot \Delta H_f^o\ (C) = \Delta H_f^o(C_3H_8)$$

A partir de las energías de enlace:

$$\Delta H_r^o = 3 \cdot \Delta H^o(\text{sublimación de C}) + 4 \cdot \Delta H^o\ (H\text{-}H) - 8 \cdot \Delta H^o\ (C\text{-}H) - 2 \cdot \Delta H^o\ (C\text{-}C)$$

$$\Delta H_r^o = 3 \cdot 712 + 4 \cdot 436 - 8 \cdot 414 - 2 \cdot 347 = -126\ kJ/mol$$

Igualando ambas expresiones: $\Delta H_f^o(C_3H_8) = \Delta H_r^o = -126\ kJ/mol$

Solución 2

También puede resolverse el ejercicio aplicando la ley de Hess, formando la ecuación problema como suma de las reacciones que nos dan.
La ecuación problema es: $3C(s) + 4H_2 \rightarrow C_3H_8(g)$ ΔH_r^o
y las ecuaciones termoquímicas correspondientes a los datos son:

(1) $C(s) \rightarrow C(g)$ $\Delta H^o = 712\ kJ/mol$

(2) $H_2 \rightarrow 2H$ $\Delta H^o = 436\ kJ/mol$

y además se puede obtener la energía de disociación del propano en sus átomos constituyentes:

(3) $C_3H_8(g) \rightarrow 3C(g) + 8H(g)$

$$\Delta H^o = \Sigma \text{ energía enlaces rotos} - \Sigma \text{ energía enlaces formados}$$

$$\Delta H_r^o = 8 \cdot \Delta H^o\ (C\text{-}H) + 2 \cdot \Delta H^o\ (C\text{-}C) = 8 \cdot (414) + 2 \cdot (347) = 4006\ kJ/mol$$

la ecuación problema se puede obtener como: 3(1) -(3)+ 4(2).

Efectivamente:

$3C(s) \rightarrow 3C(g)$ $\Delta H^o = 3 \cdot (712)\ kJ/mol$

$3C(g) + 8\ H(g) \rightarrow C_3H_8(g)$ $\Delta H^o = -4006\ kJ/mol$

$4H_2 \rightarrow 8H$ $\Delta H^o = 4 \cdot (436)\ kJ/mol$

$3C(s) + 4H_2 \rightarrow C_3H_8(g)$ $\Delta H^o = 3 \cdot (712) - 4006 + 4 \cdot (436) = -126\ kJ/mol$

Problema 3

a) Calcule la variación de entalpía que se produce en la reacción de combustión del butano en condiciones estándar, enunciando los principios teóricos o leyes en los que se basa.
b) ¿Qué cantidad de calor se desprenderá en la combustión completa de los 12 kg de butano que contiene una bombona?
Datos: Entalpías de formación estándar: $\Delta H_f^0\left[CO_2(g)\right] = -393$ kJ/mol ;
$\Delta H_f^0\left[H_2O(l)\right] = -286$ kJ/mol ; $\Delta H_f^0\left[C_4O_{10}(g)\right] = -125$ kJ/mol .
Masas atómicas: H=1; C=12; O= 16.

Solución

a) Se escribe la ecuación de combustión ajustada

$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2} O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$

Teniendo en cuenta que la entalpía es una función de estado, esto es, sólo depende del estado inicial y final del sistema y no del camino por el que transcurre la reacción:

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H^o_{f(productos)} - \sum \Delta H^o_{f\,(reactivos)} = 4\cdot\Delta H_f^o(CO_2) + 5\cdot\Delta H_f^o\ (H_2O)\text{-}\Delta H_f^o\ (C_4H_{10})$$
$$\Delta H_r^o = 4\cdot(-393) + 5\cdot(-286) - (-125) = -2877\ kJ/mol$$

b) Calculamos en primer lugar número de moles contenidos en 12 kg de butano:
n= g/M_m = 12.000g/58 g/mol = 206'9 moles
Así pues, el calor desprendido en la combustión de estos moles de butano será:
Q= 206'9 moles (- 2877 kJ/mol) = -595251 kJ.

Problema 4

A partir de los datos tabulados correspondientes a energías de enlace:

Enlace	Energía de enlace (kJ/mol)
H-H	436
O=O	498
O-H	464

a) Calcule la entalpía de formación estándar del agua en estado gaseoso.

b) Compare el resultado obtenido por este método con el calculado a partir de sus elementos (-247 kJ/mol), aportando una posible explicación de discrepancia, si la hubiera.

Solución

a) Escribimos la ecuación de formación del agua en estado gaseoso:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H_f^o$$

Aplicamos la ley de Hess describiendo la reacción problema como suma de varias reacciones que nos indican en los datos:

$$(1)\ H_2(g) \rightarrow 2H(g) \qquad \Delta H^o = 436\ kJ/mol$$

$$(2)\ O_2(g) \rightarrow 2O(g) \qquad \Delta H^o = 498\ kJ/mol$$

$$(3)\ H_2O(g) \rightarrow 2H(g) + O(g) \quad \Delta H_R^o = 2 \cdot \Delta H^o(H\text{-}O) = 2 \cdot (464) = 928\ kJ/mol$$

La reacción problema es la suma de (1) + $\frac{1}{2}$ *(2) - (3)*

$$(1) \qquad H_2(g) \rightarrow 2H(g) \qquad \Delta H^o = 436\ kJ/mol$$

$$(2) \qquad \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow O(g) \qquad \Delta H^o = 498/2\ kJ/mol = 249\ kJ/mol$$

$$(3) \qquad 2H(g) + O(g) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H^o = -928\ kJ/mol$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H_r^o = 436 + 249 - 928 = -243\ kJ/mol$$

b) Como se puede observar el resultado no difiere mucho del dado en el enunciado (-247 kJ), aunque es más fiable éste último, ya que los datos empleados en la reacción (3) son entalpías medias de enlace entre el átomo de oxígeno y el átomo de hidrógeno en distintas sustancias en las cuales existe dicho enlace y no coinciden exactamente con la entalpía de enlace O-H de la molécula de agua.

Problema 5

En un calorímetro adecuado a 25º C y 1 atm de presión, se queman completamente 5 cm^3 de etanol (C_2H_5OH) produciéndose dióxido de carbono gaseoso y agua líquida. El calor desprendido a presión constante, es 117'04 kJ. Calcule:
a) La variación de entalpía de combustión estándar del etanol.
b) La variación de energía interna a la temperatura de 25º C.
Datos: Densidad del etanol=0'79 g/cm^3; R=8'31 J $K^{-1}mol^{-1}$.
Masas atómicas: H=1; C=12; O=16.

Solución

a) Escribimos la ecuación de combustión del etanol:

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

Para calcular el calor desprendido a presión constante debemos averiguar primero el número de gramos de etanol y después, el número de moles de etanol:

$$n^o \text{ de g de etanol} = 5\ cm^3 \frac{0'79\ g}{1\ cm^3} = 3'95 \text{ g de etanol}$$

$$n^o \text{ de moles de etanol} = \frac{3'95\ g}{46\ g/mol} = 0'086 \text{ moles}$$

Sabiendo que la entalpía de combustión es el calor desprendido para un mol, establecemos una relación de proporcionalidad:

$$\frac{0'086\ moles}{-117'04\ kJ} = \frac{1\ mol}{x} \Rightarrow x = -1360'9\ kJ/mol$$

b) La variación de energía interna está relacionada con la variación de entalpía según la ecuación: $\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$ *siendo* Δn *la variación en el número de moles gaseosos que existe en la reacción, por lo que despejando y sustituyendo:*

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT = -1360'9\ kJ/mol - (-1) \cdot \frac{8'3\ 1J}{K.mol} \frac{1\ kJ}{1000\ J} \cdot 298K = -1358'4\ kJ/mol$$

Puesto que $\Delta n = 2-3 = -1$.

Problema 6

Calcule la energía media de los enlaces químicos C–H y C–C utilizando los datos de la tabla siguiente:

Sustancia	Proceso	ΔHº (kJ/mol)
CH_4 (g)	Formación	-74'8
C_2H_6 (g)	Formación	-85
C(s)→C(g)	Sublimación	715
H_2 (g)	Disociación	436

Solución

a) Para calcular la energía de enlace C-H, necesitamos una ecuación termoquímica en la que aparezca dicha energía en función de los datos aportados. La ecuación buscada es la de disociación del metano en sus átomos constituyentes:

$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g) \qquad \Delta H_r^o = 4\cdot\Delta H^o(C-H)$

La entalpía de la reacción anterior la podemos calcular aplicando la ley de Hess, como suma de varias reacciones que nos indican:

(1) $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H^o = -74'8\ kJ/mol$

(2) $2C(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6\ (g) \qquad \Delta H^o = -85\ kJ/mol$

(3) $C(s) \rightarrow C(g) \qquad \Delta H^o = 715\ kJ/mol$

(4) $H_2\ (g) \rightarrow 2H(g) \qquad \Delta H^o = 436\ kJ/mol$

Efectivamente, si sumamos (3) - (1) +2(4) obtenemos la ecuación problema:

(3) $C(s) \rightarrow C(g) \qquad \Delta H^o = 715\ kJ/mol$

-(1) $CH_4(g) \rightarrow C(s) + 2H_2(g) \qquad \Delta H^o = 74'8\ kJ/mol$

2·(4) $2H_2\ (g) \rightarrow 4H(g) \qquad \Delta H^o = 2\cdot(436)\ kJ/mol$

$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g) \qquad \Delta H_r^o = 715 + 74'8 + 2\cdot(436) = 1661'8\ kJ/mol$

luego: $\Delta H_r^o = 4\cdot\Delta H^o(C\text{-}H) = 1661'8 \Rightarrow \Delta H^o(C\text{-}H) = 1661'8/4 = 415'4\ kJ/mol$

b) Para calcular la energía de enlace C-C planteamos la ecuación de disociación del etano en sus átomos constituyentes:

$C_2H_6\ (g) \rightarrow 2C(g) + 6H(g) \qquad \Delta H_r^o = \Delta H^o(C-C) + 6\cdot\Delta H^o(C-H)$

ΔH_R^o *se puede calcular por la ley de Hess como suma de 2(3) - (2) + 3(4):*

2·(3) $2C(s) \rightarrow 2C(g) \qquad \Delta H^o = 2\cdot(715)\ kJ/mol$

-(2) $C_2H_6\ (g) \rightarrow 2C(s) + 3H_2(g) \qquad \Delta H^o = 85\ kJ/mol$

3·(4) $3H_2\ (g) \rightarrow 6H(g) \qquad \Delta H^o = 3\cdot(436)\ kJ/mol$

$C_2H_6\ (g) \rightarrow 2C(g) + 6H(g) \qquad \Delta H_R^o = 2\cdot(715) + 85 + 3\cdot(436) = 2823\ kJ/mol$

luego $\Delta H_r^o = \Delta H^o(C-C) + 6\cdot\Delta H^o(C-H) = 2823\ kJ/mol$

y despejando $\Delta H^o(C-C) = 2823 - 6\cdot 415'4 = 330'6\ kJ/mol$

Problema 7

Las variaciones de entalpías de formación estándar del $CH_4(g)$, $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ son, respectivamente, -74'8 kJ/mol; -395 kJ/mol y -285'5 kJ/mol. Calcule:
a) La variación de entalpía de combustión del metano.
b) El calor producido en la combustión completa de 1 m^3 de metano medido en condiciones normales.
Dato: R=0'082 atm L $K^{-1}mol^{-1}$.

Solución

a) $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H_r^o$

Para la reacción anterior vamos a calcular la entalpía basándonos en la propiedad de la entalpía de ser una función de estado, es decir no depende del camino seguido sino de la posición inicial y final, por lo tanto la podemos expresar como:

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H^o_{f\,(productos)} - \sum \Delta H^o_{f\,(reactivos)} = \Delta H_f^o(CO_2) + 2\cdot\Delta H_f^o\ (H_2O) - \Delta H_f^o\ (CH_4)$$

$$\Delta H_r^o = -395 + 2\cdot(-285'5) - (-74'8) = -891'2\ kJ/mol$$

b) Para este calculo tenemos en cuenta que un gas en condiciones normales ocupa un volumen de 22,4 L, luego:

$$Q = 1\ m^3 \cdot \frac{1000\ L}{1\ m^3} \cdot \frac{1\ mol}{22'4\ L} \cdot \frac{-\ 891'2\ kJ}{1\ mol} = -39786\ kJ$$

Problema 8

a) Calcule la variación de entalpía de formación del amoniaco, a partir de los siguientes datos de energías de enlace: (H-H)=436 kJ/mol; (N-H)=389 kJ/mol; (N≡N)=946 kJ/mol.
b) Calcule la variación de energía interna en la formación del amoniaco a la temperatura de 25ºC.
Dato: R=8'31 J $K^{-1}mol^{-1}$.

Solución

a) Escribimos la reacción *de formación del amoniaco:*

$$\frac{3}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} N_2(g) \rightarrow NH_3(g)$$

y a partir de los datos se pueden obtener las reacciones:

(1) $H_2\ (g) \rightarrow 2H(g)$ $\Delta H^o = 436\ kJ/mol$

(2) $NH_3\ (g) \rightarrow N(g) + 3H(g)$ $\Delta H^o = 3\cdot(389)\ kJ/mol$

(3) $N_2\ (g) \rightarrow 2N(g)$ $\Delta H^o = 946\ kJ/mol$

Podemos observar que sumando $\frac{1}{2}$*(3) +* $\frac{3}{2}$*(1) - (2) se obtiene la reacción problema:*

$\frac{1}{2}$ *(3)* $\frac{1}{2}N_2\ (g) \rightarrow N(g)$ $\Delta H^o = 946/2 kJ$

$\frac{3}{2}$ *(1)* $\frac{3}{2}H_2\ (g) \rightarrow 3H(g)$ $\Delta H^o = 3\cdot(436)/2\ kJ$

-(2) $N(g) + 3H(g) \rightarrow NH_3\ (g)$ $\Delta H^o = -3\cdot(389)\ kJ$

---

suma $\frac{3}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) \rightarrow NH_3(g)$

$$\Delta H_r^o = 946/2 + 3\cdot(436)/2 - 3\cdot(389) = -40\ kJ/mol$$

b) $\Delta U = \Delta H - \Delta n\cdot RT = -40\ kJ/mol - (-1)\cdot\frac{8'31\ J}{K\cdot mol}\frac{1\ kJ}{1000\ J}\cdot 298K = -37'5 kJ/mol$ *pues* Δn *de la reacción problema =* $1 - \frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -1$.

Problema 9

El amoniaco, a 25ºC y 1 atm, se puede oxidar según la reacción:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l)$$

Calcule:
a) La variación de entalpía.
b) La variación de energía interna.
Datos: R=8'31 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta H_f^0[NH_3(g)] = -46'2 kJ/mol$;
$\Delta H_f^0[NO(g)] = 90'4\ kJ/mol$; $\Delta H_f^0[H_2O(l)] = -286'4\ kJ/mol$

Solución

a) Al igual que en el ejercicio 7, calculamos la variación de entalpía de la reacción.

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H^o_{f\ (productos)} - \sum \Delta H^o_{f\ (reactivos)} = 4\cdot\Delta H_f^o(NO) + 6\cdot\Delta H_f^o\ (H_2O) - 4\cdot\Delta H_f^o\ (NH_3) - 5\cdot\Delta H_f^o(O_2)$$

$$\Delta H_r^o = 4\cdot(90'4) + 6\cdot(-286'4) - 4\cdot(-46'2) - 5\cdot 0 = -1172\ kJ$$

b) $\Delta U=\Delta H-\Delta nRT=-1172\ kJ/mol-(-5mol)\cdot\frac{8'31J}{K.mol}\frac{1kJ}{1000J}\cdot 298K=-1159'6\ kJ/mol.$

pues Δn *de la reacción problema = 4 -5 -4= -5.*

Problema 10

a) Calcule la variación de entalpía de formación estándar del acetileno (etino) a partir de las entalpías de combustión estándares (kJ/mol) del hidrógeno, carbono (grafito) y acetileno cuyos valores son, respectivamente: -285’3; -393’3 y -1298’3.
b) Calcule el calor desprendido, a presión constante, cuando se quema 1 kg de acetileno.
Datos. Masas atómicas: H=1; C=12.

Solución

a) Escribimos la ecuación de combustión del acetileno:

$$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)\rightarrow 2CO_2(g)+H_2O(l) \qquad \Delta H_r^o=-1298'3\ kJ/mol$$

y a partir de la relación:

$$\Delta H_r^o=\sum\Delta H_f^o\ _{(productos)}-\sum\Delta H^o_{f\,(reactivos)}=2\cdot\Delta H_f^o(CO_2)+\Delta H_f^o\ (H_2O)-\Delta H_f^o\ (C_2H_2)$$

calculamos $\Delta H_f^o\ (C_2H_2)$.

-1298’3 kJ/mol=2(-393’5) + (-285’3) - $\Delta H_f^o\ (C_2H_2)$ *y despejando* $\Delta H_f^o\ (C_2H_2)$,

$\Delta H_f^o\ (C_2H_2)$ *= +1298’3 + 2·(-393’5) + (-285’3) = 226 kJ/mol*

b) Para calcular el calor desprendido al quemar 1 kg de acetileno establecemos la relación:

$$\frac{26\ g\cdot mol^{-1}}{-1298'3\ kJ\cdot mol^{-1}}=\frac{1000\ g}{x} \quad => x=-49934'6\ kJ$$

masa molecular del acetileno=26 g/mol.

Problema 11

a) Calcule la variación de entalpía estándar correspondiente a la reacción:

$$ZnS\,(s)+\tfrac{3}{2}O_2\,(g)\rightarrow ZnO(s)+SO_2\,(g)$$

b) ¿Qué calor se absorbe o desprende, a presión constante, cuando reaccionan 100 g de ZnS(s) con oxígeno en exceso?

Datos: $\Delta H_f^0[ZnS(s)] = -202'9\ kJ/mol$; $\Delta H_f^0[ZnO(s)] = -348'0\ kJ/mol$; $\Delta H_f^0[SO_2(g)] = -296'1\ kJ/mol$; Masas atómicas: O=16; S=32; Zn=65'4.

Solución

a) Aplicando la propiedad de la entalpía de reacción de ser una función de estado:

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H_{f\ (productos)}^o - \sum \Delta H_{f\ (reactivos)}^o = \Delta H_f^o(ZnO) + \Delta H_f^o\ (SO_2)\ -\ \Delta H_f^o\ (ZnS)$$

$$\Delta H_r^o = -348'0 + (-296'1) - (-202'9) = -441'2\ kJ$$

b) Para calcular el calor desprendido al reaccionar 100 g de ZnS, establecemos la relación:

$$\frac{97'4\ g \cdot mol^{-1}}{-\ 441'2\ kJ \cdot mol^{-1}} = \frac{100\ g}{x} \quad => x = -\ 452'98\ kJ$$

masa molecular del ZnS = 97'4 g/mol

Problema 12

a) Calcule la variación de entalpía que se produce cuando se obtiene benceno a partir del acetileno (etino) según la reacción: $3C_2H_2\ (g) \rightarrow C_6H_6(l)$, sabiendo que las entalpías de formación del acetileno gaseoso y del benceno líquido son 226'7 kJ/mol y -49'0 kJ/mol, respectivamente.
b) Calcule el calor producido, a presión constante, cuando se queman 100 g de acetileno gaseoso sabiendo que:
$\Delta H_f^0[CO_2(g)] = -393\ kJ/mol$, $\Delta H_f^0[H_2O(l)] = -286\ kJ/mol$
Masas atómicas: H=1; C=12.

Solución

a) Aplicando la ecuación:

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H_{f\ (productos)}^o - \sum \Delta H_{f\ (reactivos)}^o = \Delta H_f^o(C_6H_6) - 3 \cdot \Delta H_f^o\ (C_2H_2)$$

$$\Delta H_r^o = -49'0 - 3 \cdot (226'7) = -729'1\ kJ$$

b) Calculamos en primer lugar la entalpía de combustión del acetileno:

$C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l)$ ΔH_r^o

$$\Delta H_r^o = \sum \Delta H_f^o{}_{(productos)} - \sum \Delta H_f^o{}_{(reactivos)} = 2 \cdot \Delta H_f^o(CO_2) + \Delta H_f^o(H_2O) - \Delta H_f^o(C_2H_2)$$

$$\Delta H_r^o = 2 \cdot (-393'5) + (-286) - (226'7) = -1298'7 \; kJ$$

Para calcular el calor desprendido al quemar 100 g de acetileno establecemos la relación:

$$\frac{26 \; g \cdot mol^{-1}}{-1298'7 \; kJ \cdot mol^{-1}} = \frac{100 \; g}{x} \quad \Rightarrow x = -4995 \; kJ$$

siendo la masa molecular del acetileno = 26 g/mol.

Problema 13

Dada la reacción: $CaCO_3\,(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2\,(g)$

a) Determine la cantidad de calor, a presión constante, que es necesario suministrar para descomponer 3 kg de carbonato de calcio.

b) Qué cantidad de carbonato de calcio se deberá utilizar para producir 7 kg de óxido de calcio si el rendimiento es del 90%.

Datos: $\Delta H_f^o[CaCO_3(s)] = -1209'6 \; kJ/mol$; $\Delta H_f^0[CO_2(g)] = -393 \; kJ/mol$;

$\Delta H_f^0[CaO(s)] = -635'1 \; kJ/mol$; Masas atómicas: C=12; O=16; Ca=40.

Solución

a) $$\Delta H_r^o = \sum \Delta H_f^o{}_{(productos)} - \sum \Delta H_f^o{}_{(reactivos)} = \Delta H_f^o(CaO) + \Delta H_f^o(CO_2) - \Delta H_f^o(CaCO_3)$$

$$\Delta H_r^o = -635'1 + (-393) - (-1209'6) = 181'5 \; kJ/mol$$

para calcular la cantidad de calor necesaria para descomponer 3000 g de esta sustancia, establecemos la siguiente relación:

$$\frac{100 \; g \cdot mol^{-1}}{181'5 \; kJ \cdot mol^{-1}} = \frac{3000 \; g}{x} \quad \Rightarrow x = 5445 \; kJ.$$

b) Para calcular la cantidad de carbonato necesario para obtener 7 kg = 7000 g de cal, establecemos la siguiente relación:

$$\frac{100 \; g \; CaCO_3}{56 \; g \; CaO} = \frac{x}{7000} \quad \Rightarrow x = 12500 \; g \; de \; CaCO_3$$

masa molecular del carbonato cálcico=100 g/mol.

Como el rendimiento es del 90% debemos utilizar más cantidad de $CaCO_3$ para obtener la cantidad deseada:

$$12500\ g \cdot \frac{100\ g\ totales}{90\ g\ puros} = 13889\ g\ de\ CaCO_3$$

Problema 14

Las entalpías de formación del agua líquida y del dióxido de carbono gas son respectivamente, -286 kJ/mol y -393 kJ/mol a 25 ºC y la entalpía de combustión del acetileno es -1299 kJ/mol.
a) Calcule la entalpía de formación del acetileno si consideramos que el agua formada en la combustión está en estado líquido.
b) Sabiendo que la entalpía de formación del etano es -85 kJ/mol, calcule la entalpía de hidrogenación del acetileno según la reacción: $C_2H_2\ (g) + 2H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

Solución

a) A partir de la reacción de combustión del acetileno:

$$C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l) \qquad \Delta H^o_r = -1299\ KJ/mol$$

$$\Delta H^o_r = \Delta H^o_{f\ (productos)} - \Delta H^o_{f\ (reactivos)} = 2 \cdot \Delta H^o_f(CO_2) + \Delta H^o_f(H_2O) - \Delta H^o_f(C_2H_2) =$$

$$-1299\ kJ/mol = 2 \cdot (-393) + (-286) - \Delta H^o_f(C_2H_2)$$

$$\Delta H^o_f(C_2H_2) = +1299 + 2(-393) + (-286) = 227\ kJ/mol$$

b) Para calcular la entalpía de reacción de hidrogenación del acetileno tenemos en cuenta que es una función de estado:

$$C_2H_2\ (g) + 2H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

$$\Delta H^o_r = \Delta H^o_{f\ (productos)} - \Delta H^o_{f\ (reactivos)} = \Delta H^o_f(C_2H_6) - \Delta H^o_f(C_2H_2) = -85-227=-312 kJ/mol$$

Problema 15

Uno de los alimentos más consumido es la sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$. Cuando reacciona con el oxígeno se transforma en dióxido de carbono y agua desprendiendo 348'9 kJ/mol, a la presión de una atmósfera. El torrente sanguíneo absorbe, por término medio, 26 moles de O_2 en 24 horas. Con esta cantidad de oxígeno:
a) ¿Cuántos gramos de sacarosa se pueden quemar al día?
b) ¿Cuántos kJ se producirán en la combustión?
Datos: Masas atómicas: H=1; C=12; O=16.

Solución

a) Escribimos la reacción problema:

$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \rightarrow 12CO_2(g) + 11H_2O(l) \qquad \Delta H_r^o = -348'9 \ kJ/mol$

Puesto que el torrente sanguíneo absorbe 26 moles de O_2 en 24 horas, determinamos los moles de sacarosa que se pueden quemar en ese tiempo:

$$\frac{1 \ mol \ sacarosa}{reacciona \ 12 \ moles \ O_2} = \frac{x \ moles \ sacarosa}{26 \ moles \ O_2} \Rightarrow x = 2'17 \ moles \ de \ sacarosa$$

y, puesto que 1 mol son 342 g, tenemos que:

Masa sacarosa = nº de moles ·M_m = 2'17 · 342 = 741 g

b) Para calcular el calor desprendido tenemos en cuentan la entalpía de combustión:

$$Q = \frac{-348'9 \ kJ}{1 \ mol} \cdot 2'17 \ moles = -755'95 \ kJ$$

Problema 16

La reacción entre la hidracina (N_2H_4) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se utiliza para la propulsión de cohetes:

$$N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H = -710 \ kJ$$

Las entalpías de formación de $H_2O_2(l)$ y del $H_2O(l)$ son -187'8 y -286 kJ/mol, respectivamente.

a) Calcule la entalpía de formación de la hidracina.

b) ¿Qué volumen de nitrógeno, medido a 10 ºC y 50 mm de mercurio, se producirá cuando reaccionen 64 g de hidracina?

Datos: R=0'082 atm·L·K^1·mol^1. Masas atómicas: H=1; N=14; O=16.

Solución

a) Considerando que la entalpía de reacción es una función de estado:

$$N_2H_4 \ (l) + 2H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4H_2O(l) \qquad \Delta H_r^o = -710 \ kJ$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H^o_{f\,(productos)} - \Delta H^o_{f\,(reactivos)} = \Delta H_f^o(N_2) + 4 \cdot \Delta H_f^o(H_2O) - \Delta H_f^o(N_2H_4) - 2 \cdot \Delta H_f^o(H_2O_2)$$

despejando $\Delta H_f^o(N_2H_4)$

$$\Delta H_f^o(N_2H_4) = \Delta H_f^o(N_2) + 4 \cdot \Delta H_f^o(H_2O) - 2 \cdot \Delta H_f^o(H_2O_2) - \Delta H_r^o$$

$$\Delta H_f^o(N_2H_4) = 0 + 4(-286) - 2(-187'8) - (-710) = -58'4 \ kJ/mol$$

b) Los moles de hidracina son:

$$n^o \ de\ moles = \frac{64g}{32g/mol} = 2\ moles$$

y, según la reacción, con dos moles de hidracina se obtienen dos moles de nitrógeno, que ocupan un volumen de:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{2\ moles \cdot (0'082\ atm{\cdot}L/K{\cdot}mol) \cdot 283\ K}{50\ mmHg \cdot \dfrac{1\ atm}{760\ mmHg}} = 705'5\ L.$$

Problema 17

a) Calcule la variación de la entalpía de reacción estándar:

$$CaC_2\ (s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$$

b) Qué calor se desprende en la combustión de 100 dm^3 de acetileno, C_2H_2, medidos a 25 ºC y 1 atm.

Datos: $\Delta H_f^0[CaC_2(s)] = -59'0\ kJ/mol$; $\Delta H_f^0[CO_2(g)] = -393\ kJ/mol$;

$\Delta H_f^0[H_2O(l)] = -286\ kJ/mol$; $\Delta H_f^0[Ca(OH)_2(s)] = -986\ kJ/mol$;

$\Delta H_f^0[C_2H_2(g)] = 227\ kJ/mol$

Solución

a) El cálculo de la entalpía de reacción se realiza teniendo en cuenta que es una función de estado:

$$CaC_2\ (s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H^o_{f\ (productos)} - \Delta H^o_{f\ (reactivos)}$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H_f^o[Ca(OH)_2] + \Delta H_f^o(C_2H_2) - 2\cdot\Delta H_f^o(H_2O) - \Delta H_f^o(CaC_2)$$

$$\Delta H_r^0 = -986 + 227 - 2\cdot(-286) - (-59,0) = -128\ kJ.$$

b) Para calcular el calor desprendido se calcula en primer lugar el número de moles de acetileno contenido en 100 dm^3:

$$n^o de\ moles = \frac{P\cdot V}{R\cdot T} = \frac{1\ atm\cdot 100\ L}{0'082\ atm{\cdot}L/K{\cdot}mol \cdot 298K} = 4'092\ moles\ de\ acetileno$$

A continuación se calcula ΔH_r^0 de la combustión del acetileno:

$$C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l)$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H^o_{f\ (productos)} - \Delta H^o_{f\ (reactivos)}$$

$$\Delta H_r^o = 2\cdot\Delta H_f^o(CO_2) + \Delta H_f^o(H_2O) - \Delta H_f^o(C_2H_2)$$

$\Delta H_r^o = 2 \cdot (-393) + (-286) - 227 = -1299$ *kJ/mol*

y por último: $Q = n^o \text{ de moles} \cdot \Delta H_r^o = 4'092 \cdot (-1299) = -5315'5$ *kJ*

Problema 18

Dadas las entalpías de formación estándar del dióxido de carbono (CO_2), -393 kJ mol^{-1} y del SO_2, -296'8 kJ·mol^{-1} y la de combustión del disulfuro de carbono:

$$CS_2(l) + 3O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) \qquad \Delta H_r^o = -1072 \text{ kJ}$$

Calcule:
a) La entalpía de formación estándar del disulfuro de carbono.
b) La energía necesaria para la síntesis de 2'5 kg de disulfuro de carbono.
Datos de Masas atómicas: C=12; S=32.

Solución

a) Considerando que la entalpía de reacción es una función de estado:

$$\Delta H_r^o = \Delta H_{f\,(productos)}^o - \Delta H_{f\,(reactivos)}^o$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H_f^o(CO_2) + 2 \cdot \Delta H_f^o(SO_2) - \Delta H_f^o(CS_2) \quad \text{y despejando} \quad \Delta H_f^o(CS_2)$$

$$\Delta H_f^o(CS_2) = -393 + 2(-296'8) - (-1072) = 85'4 \text{ kJ/mol}$$

b) Se calcula en primer lugar el número de moles contenidos en 2'5 kg de disulfuro de carbono:

$$n^o \text{ de moles} = \frac{2500 \ g}{76 \ g/mol} = 32'9 \text{ moles de } CS_2$$

masa molecular = 76 g/mol
a continuación calculamos la energía necesaria:

$$Q = n^o \text{ de moles} \cdot \Delta H_f^o(CS_2) = 32'9 \text{ moles} \cdot (85'4 \text{ kJ/mol}) = 2809'7 \text{ kJ}$$

Problema 19

La combustión del pentaborano líquido se produce según la reacción:

$$2B_5H_9(l) + 12O_2(g) \rightarrow 5B_2O_3(s) + 9H_2O(l)$$

a) Calcule:La entalpía de reacción estándar.
b) El calor que se desprende, a presión constante, en la combustión de un gramo de pentaborano.
Datos. Masas atómicas: H=1; B=11. $\Delta H_f^0[B_5H_9(l)] = 73'2$ *kJ/mol*;

$\Delta H_f^0[B_2O_3(s)] = -1263'6$ *kJ/mol*; $\Delta H_f^0[H_2O(l)] = -286$ *kJ/mol*

Solución

a) Para la reacción: $2B_5H_9\ (l)\ + 12O_2(g) \rightarrow 5B_2O_3(s) + 9H_2O(l) \qquad \Delta H_r^o$

$$\Delta H_r^o = \Delta H^o_{f\,(productos)} - \Delta H^o_{f\,(reactivos)}$$

$$\Delta H_r^o = 5 \cdot \Delta H_f^o(B_2O_3) + 9 \cdot \Delta H_f^o(H_2O) - 2 \cdot \Delta H_f^o(B_5H_9)$$

$$\Delta H_r^o = 5 \cdot (-1263'6) + 9 \cdot (-286) - 2 \cdot (73'2) = -9038'4\ kJ$$

c) *Para calcular el calor desprendido hemos de tener en cuenta que con dos moles de pentaborano se desprenden - 9038'4 kJ, y a partir de aquí considerando la masa molecular de este compuesto (64 g/mol):*

$$\frac{2\ mol \cdot 64\ g \cdot mol^{-1}}{-9038'4\ kJ} = \frac{1\ g}{x} \Rightarrow x = -\ 70'6\ kJ$$

Problema 20

Determine los valores de las entalpías de las siguientes reacciones:

a) $H_2\ (g) + Cl_2\ (g) \longrightarrow 2HCl\ (g)$

b) $CH_2 = CH_2\ (g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_3(g)$

Datos: Energías medias de enlace ($kJ \cdot mol^{-1}$); (H-H)=436'0; (Cl–Cl)=243; (C–H)=414; (C=C)=611; (H–Cl)=431; (C–C)=347.

Solución

a) La entalpía de reacción se puede obtener como diferencia entre las energías de enlace de los enlaces rotos y los enlaces formados:

$$\Delta H_r^o = \Sigma\ energía\ enlaces\ rotos\ - \Sigma\ energía\ enlaces\ formados$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H^o(H\text{-}H) + \Delta H^o(Cl\text{-}Cl)\ -2 \cdot \Delta H^o(Cl\text{-}H)$$

$$\Delta H_r^o = 436 + 243 - 2 \cdot (431) = -183\ kJ$$

b) Para la reacción: $CH_2 = CH_2\ (g)\ + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_3(g)$

$$\Delta H_r^o = \Sigma\ energía\ enlaces\ rotos\ - \Sigma\ energía\ enlaces\ formados$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H^o(C = C) + \Delta H^o(H\text{-}H) \text{-} \Delta H^o(C\text{-}C)\ -\ 2\Delta H^o(C\text{-}H)$$

$$\Delta H_r^o = 611 + 436 - 347 - 2 \cdot 414 = -128\ kJ$$

Problema 21

El proceso de fotosíntesis se puede representar por la ecuación:

$$6CO_2\ (g)\ + 6H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \qquad \Delta H_r^o = 3402'8\ kJ$$

Calcule:

a) La entalpía de formación estándar de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$.

b) La energía necesaria para la formación de 500 g de glucosa mediante fotosíntesis.

Datos: $\Delta H_f^0[H_2O(l)] = -285'8\ kJ/mol$; $\Delta H_f^0[CO_2(g)] = -393\ kJ/mol$

Masas atómicas: C = 12; H = 1; O = 16.

Solución

a) $\Delta H_r^o = \Delta H^o_{f\,(productos)} - \Delta H^o_{f\,(reactivos)}$

$$\Delta H_r^o = \Delta H_f^o(C_6H_{12}O_6) - 6 \cdot \Delta H_f^o(H_2O) - 6 \cdot \Delta H_f^o(CO_2)$$

y despejando la entalpía de formación de la glucosa:

$$\Delta H_f^o(C_6H_{12}O_6) = \Delta H_r^o + 6 \cdot \Delta H_f^o(H_2O) + 6 \cdot \Delta H_f^o(CO_2)$$

$$\Delta H_f^o(C_6H_{12}O_6) = 3402'8 + 6(-285'8) + 6(-393) = -670\ kJ/mol$$

b) Se determina en primer lugar el número de moles de glucosa contenidos en 500 g, teniendo en cuenta que la masa molecular de la glucosa es 180 g/mol, y a partir de la $\Delta H_f^o(C_6H_{12}O_6)$ *se determina la energía necesaria para su formación.*

$$Q = n^o\ de\ moles \cdot \Delta H_f^o = \frac{500\ g}{180\ g/mol} \cdot 3402'8\ kJ/mol = 9452\ kJ$$

Problema 22

Calcule:

a) La variación de entalpía estándar para la descomposición de 1 mol de carbonato de calcio, $CaCO_3$(s), en dióxido de carbono, CO_2(g), y óxido de calcio, CaO(s).

b) La energía necesaria para preparar 3 kg de óxido de calcio.

Datos: $\Delta H_f^0[CaCO_3(s)] = -1209'6\ kJ/mol$; $\Delta H_f^0[CO_2(g)] = -393\ kJ/mol$

$\Delta H_f^0[CaO(s)] = -635'1\ kJ/mol$. *Masas atómicas: Ca=40; O=16.*

Solución

a) $\Delta H_r^o = \Delta H^o_{f\,(productos)} - \Delta H^o_{f\,(reactivos)}$

$$\Delta H_r^o = \Delta H_f^o(CaO) + \Delta H_f^o(CO_2) - \Delta H_f^o(CaCO_3)$$

ΔH_r^o=- 635,1+ (- 393) - (- 1209'6) = 181'5 kJ/mol

b) En primer lugar se determina el nº de moles de óxido de calcio contenidos en 3 kg, sabiendo que la masa molecular de este compuesto es 56 g/mol:

$$n = \frac{3000\ g}{56\ g / mol} = 53'57 \text{ moles}$$

Para calcular la energía necesaria habrá que tener en cuanta que por cada mol de carbonato cálcico descompuesto se forma un mol de óxido de calcio:

Q = nº de moles· ΔH_r^o = 53'57 moles · (181'5 kJ/mol) = 9723'2 kJ

Problema 23

A efectos prácticos se puede considerar la gasolina como octano (C_8H_{18}). Las entalpías de formación estándar de H_2O(g), CO_2(g) y C_8H_{18}(l) son, respectivamente: -241'8 kJ/mol, -393 kJ/mol y -250'0 kJ/mol. Calcule:
a) La entalpía de combustión estándar del octano líquido, expresada en kJ/mol, sabiendo que se forman CO_2 y H_2O gaseosos.
b) La energía, en kilojulios, que necesita un automóvil por cada kilómetro, si su consumo es de 5 L de octano líquido por cada 100 km.
Datos: Densidad del octano líquido =0'8 kg/L. Masas atómicas: C=12; H=1.

Solución

a) La reacción de combustión del C_8H_{18} es:

$$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2} O_2(g) \rightarrow 9H_2O(g) + 8CO_2(g)$$

$$\Delta H_r^o = \Delta H^o_{f\,(productos)} - \Delta H^o_{f\,(reactivos)}$$

$$\Delta H_r^o = 9\cdot\Delta H_f^o(H_2O) + 8\cdot\Delta H_f^o(CO_2) - \Delta H_f^o(C_8H_{18})$$

$$\Delta H_r^o = 8(-393) + 9(-241'8) - (-250) = -5070'2 \text{ kJ/mol}$$

b) En primer lugar se determina el consumo de gasolina, en gramos por cada Km:

$$\frac{5\ L}{100\ km} \cdot \frac{0'8\ kg}{1\ L} = 0'04 \text{ kg/km} = 40 \text{ g/km de gasolina;}$$

$$\text{nº de moles} = \frac{40\ g}{114\ g / mol} = 0'35 \text{ moles de gasolina consumidos en 1 km}$$

La energía consumida será = 0'35 moles·(5070'2 kJ/mol) = 1779 kJ.
El signo es positivo puesto que se trata de energía consumida.

Problema 24

Se obtiene cloruro de hidrógeno a partir de la reacción:

$H_2\ (g)\ + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) \qquad \Delta H = -184'4\ kJ$

Calcule:
a) La energía desprendida para la producción de 100 kg de cloruro de hidrógeno.
b) La entalpía del enlace H-Cl, si las entalpías de enlace H-H y Cl-Cl son, respectivamente, 436 kJ/mol y 243 kJ/mol.
Datos de Masas atómicas: Cl=35'5; H=1.

Solución

a) Se calcula en primer lugar los moles de cloruro de hidrógeno contenidos en 100 kg

$$\text{número de moles} = \frac{100000\ g}{36'5\ g/mol} = 2739'7 \text{ moles de HCl}$$

y teniendo en cuenta que por cada dos moles de HCl formados se desprenden -184'4 kJ, la energía desprendida para la formación de 2739'7 moles la calculamos por la relación:

$$Q = \frac{2\ moles}{-184'4\ kJ} = \frac{2739'7\ moles}{x} \Rightarrow x = -252600\ kJ$$

b) Teniendo en cuenta que la entalpía de reacción se puede obtener como diferencia entre las energías de los enlaces rotos y los enlaces formados:

$\Delta H_r^o = \Sigma$ *energía enlaces rotos-* Σ *energía enlaces formados*

$\Delta H_r^o = \Delta H^o\ (Cl\text{-}Cl) + \Delta H^o\ (H\text{-}H) - 2\cdot\Delta H^o\ (Cl\text{-}H)$, *y despejando* $\Delta H^o\ (Cl\text{-}H)$

$2 \cdot \Delta H^o(Cl\text{-}H) = \Delta H^o(Cl\text{-}Cl) + \Delta H^o(H\text{-}H) - \Delta H_r^o = -(-184'4) + 243 + 436 = 863'4\ kJ.$

luego $\Delta H^o(Cl\text{-}H)$ *= 863'4/2 = 431'7 kJ/mol*

Problema 25

A 25ºC y 1 atm, la variación de entalpía es 3351 kJ para la reacción:

$2Al_2O_3\ (s) \rightarrow 4Al(s) + 3O_2\ (g)$

Calcule:

a) La entalpía de formación estándar del Al_2O_3.
b) La variación de entalpía cuando se forman 10 g de Al_2O_3, en las mismas condiciones de presión y temperatura.
Masas atómicas: Al=27; O=16.

Solución

a) La reacción de formación del óxido de aluminio, $2Al(s) + 3O_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s)$, puede obtenerse invirtiendo la reacción del enunciado y dividiéndola entre dos, por tanto:

ΔH_r^o = -3351/2= -1675'5 kJ/mol. El signo negativo se debe a que se ha invertido el sentido de la reacción.

b) Para calcular la cantidad de energía al formarse 10 g de Al_2O_3 establecemos la siguiente relación:

$$\frac{102\ g \cdot mol^{-1}\ Al_2O_3}{-1675'5\ kJ \cdot mol^{-1}} = \frac{10\ g}{x}$$ => *x =-164'27 kJ,*

Ya que la masa molecular del Al_2O_3 =102 g/mol.

Problema 26

El sulfuro de cinc al tratarlo con oxígeno reacciona según:

$$2ZnS\,(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$$

Si las entalpías de formación de las diferentes especies son:

$\Delta H_f^o[ZnS(s)] = -202'9$ kJ/mol ; $\Delta H_f^o[ZnO(s)] = -348'3$ kJ/mol ;

$\Delta H_f^o[SO_2(g)] = -296'8$ kJ/mol .

a) ¿Cuál será el calor, a presión constante de una atmósfera, que se desprenderá cuando reaccionen 17 gramos de sulfuro de cinc con exceso de oxígeno?
b) ¿Cuántos litros de SO_2, medidos a 25 ºC y una atmósfera, se obtendrán?
Datos: R=0'082 $atm \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. Masas atómicas: O=16; S=32; Zn=65,4.

Solución

a) Calculamos en primer lugar la entalpía de la reacción problema:

$$\Delta H_r^o = \Delta H^o_{f\,(productos)} - \Delta H^o_{f\,(reactivos)}$$

$$\Delta H_r^o = 2 \cdot \Delta H_f^o(ZnO) + 2 \cdot \Delta H_f^o(SO_2) - 2 \cdot \Delta H_f^o(ZnS)$$

ΔH_r^o=2·(- 348'3) + 2(- 296'8) - 2(-202'9) = - 884'4 kJ

Para un mol de ZnS se desprenderá la mitad: - 884'4 kJ/2 = - 442'2 kJ

moles de ZnS contenidos 17 g = $\frac{17\ g}{97'4\ g/mol}$ *= 0'174 moles*

(masa molar = 97'4 g/mol)

calor desprendido = número de moles de ZnS· ΔH_r^o *= 0'174·(-442'2) = - 76'9 kJ*

b) Para calcular el volumen de SO_2 *obtenido, tenemos en cuenta que los moles de ZnS que reaccionan son los mismos que se obtienen de* SO_2*, es decir son 0'174.*

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0'174\ mol \cdot\ 0'082\ atl \cdot l \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot\ 298\ K}{1\ atm} = 4'26\ L\ de\ SO_2$$

Problema 27

a) Calcule la variación de energía libre estándar, a 25ºC, para las siguientes reacciones, utilizando los datos tabulados:

$2NaF(s) + Cl_2(g) \rightarrow F_2(g) + 2NaCl(s)$

$PbO(s) + Zn(s) \rightarrow Pb(s) + ZnO(s)$

b) A la vista de los resultados, comente la conveniencia o no de utilizar estas reacciones en la obtención de flúor y plomo respectivamente:

Datos.	NaF	NaCl	PbO	ZnO	Cl_2	F_2	Zn	Pb
ΔH_f^o (kJ/mol)	-569	-411	-276	-348	-	-	-	-
Sº (J/K.mol)	51'5	72'1	76'6	43'6	223	202'8	41'6	64'8

Solución

a₁) Para calcular ΔGº, teniendo en cuenta que: ΔGº =ΔHº-TΔSº, hay que determinar en primer lugar ΔHº y ΔSº.

$$\Delta H_r^o = \Delta H^o_{f\,(productos)} - \Delta H^o_{f\,(reactivos)}$$

$\Delta H_r^o = 2 \cdot \Delta H_f^o(NaCl) - 2 \cdot \Delta H_f^o(NaF) = 2 \cdot (-411) - 2 \cdot (-569) = 316\ kJ$ *, reacción endotérmica*

$\Delta S^0 = \sum S^0_{productos} - \sum S^0_{reactivos}$

$\Delta S^0 = 2S^o_{NaCl} + S^o_{F2} - 2S^o_{NaF} - S_{Cl2}$ *= 2·72'1+202'8-2·51'5-223; ΔSº =21 J/K.*

ΔGº =ΔHº-TΔSº = 316 kJ - 298 K· $\frac{21\ J}{K} . \frac{1\ kJ}{1000\ J}$ *= 316 - 6'26 = 309'7 kJ.*

a₂) $\Delta H_r^o = \Delta H^o_{f\,(productos)} - \Delta H^o_{f\,(reactivos)}$

$\Delta H_r^o = \Delta H_f^o(ZnO) - \Delta H_f^o(PbO) = -348 + 276 = -72\ kJ$ *, reacción exotérmica.*

$\Delta S^0 = \sum S^0_{productos} - \sum S^0_{reactivos}$

$\Delta S^0 = S^o_{Pb} + S^o_{ZnO} - S^o_{Zn} - S^o_{PbO}$ *= 64'8 + 43'6 - 41'6 - 76'6*

ΔS^o = - 9'8 J/K

$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$ = - 72 kJ - 298 K· $\frac{-9'8\ J}{K} \cdot \frac{1\ kJ}{1000\ J}$ = -72 + 2'92 = - 69'08 kJ

b_1) Puesto que ΔG^o= 309'7 kJ, la reacción es no espontánea (recordemos que para ser espontánea ΔG^o debe ser negativo), y además ΔH_r^o= 316 kJ necesita gran aportación de energía, luego no es posible obtener flúor mediante esta reacción.

b_2) Puesto que ΔG^o =-69'08 kJ la reacción es espontánea, y además ΔH_r^o=-72 kJ, es exotérmica, luego es posible obtener plomo mediante esta reacción.

3.2.- Cinética química

Aspectos Teóricos

Como ya se ha indicado anteriormente, la termodinámica tiene como objetivo conocer en que condiciones una reacción se puede producir de forma espontánea. Sin embargo no dice nada acerca del tiempo que esa reacción, espontánea, necesitará para que se produzca, la termodinámica no considera al tiempo como variable. No obstante, en la industria y en los procesos biológicos el tiempo puede ser un factor determinante para que un determinado proceso pueda ser o no rentable. La cinética es la parte de la química que estudia la velocidad a la que una reacción se produce y los factores que afectan a la misma.

3.2.1 Velocidad de reacción.

Es la cantidad de un reactivo que en una reacción se transforma por unidad de tiempo o es la cantidad de un producto que se forma por unidad de tiempo. Para este tratamiento se supondrá que las reacciones tienen lugar en un recipiente cerrado y de volumen constante.

Para una reacción A+B→C+D la velocidad se expresa como la derivada, respecto al tiempo, de la concentración de cualquier reactivo, $-\frac{d[A]}{dt}$*, que como va disminuyendo su concentración tiene signo negativo o respecto a la formación de un producto* $\frac{d[C]}{dt}$ *que como va aumentando la concentración tiene signo positivo. Se mide en general en* $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$*, si la concentración se da en molaridad.*

3.2.2 Ecuación de la velocidad de reacción

Esta ecuación relaciona la velocidad con las concentraciones de uno o varios de los reactivos elevados a potencias distintas, a través de una constante, k, llamada constante de velocidad específica. Para la reacción: A+B→C+D se puede expresar: $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$ *en donde α y β son exponentes que no se pueden predecir teóricamente, son casi siempre enteros y se denominan órdenes de reacción, α respecto al reactivo A y β respecto al reactivo B. La suma α+β recibe el nombre de orden total de reacción.*

El cálculo del orden y velocidad para una determinada reacción se debe hacer siempre a partir de los resultados experimentales realizados para tal fin. Es decir, a partir de una determinada ecuación que representa a una ecuación química no es posible predecir ni la velocidad ni el orden, incluso aunque sea similar a otra reacción química.

3.2.3 Factores que afectan a la velocidad de la reacción

3.2.3.1 La temperatura.

La constante de velocidad específica varía con la temperatura en forma exponencial de acuerdo con la expresión: $k = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$ *, llamada ecuación de Arrhenius, donde k es la constante de velocidad específica, A es el factor de frecuencia, Ea es la energía de activación y* $e^{-\frac{Ea}{RT}}$ *es el factor de Boltzmann o factor energético, donde R es la constante de los gases y T la temperatura en Kelvin.*

La energía de activación es la energía de formación del producto intermedio denominado complejo activado. A partir de este complejo la reacción puede dar los productos, o bien retornar a los reactivos.

La ecuación de Arrhenius es útil porque expresa una relación cuantitativa entre la temperatura, energía de activación y la constante de velocidad. Quizá su aplicación más valiosa sea la determinación en una reacción de la energía de activación mediante experimentos de velocidad a diferentes temperaturas.

3.2.3.2 Catalizadores.

Son sustancias que modifican la velocidad de una reacción aunque al final del proceso son liberados. El catalizador rebaja la Ea del complejo activado, normalmente forma un complejo activado de menor energía, para que el estado de transición lo alcancen un mayor número de moléculas, y de esa manera aumentar la velocidad. Los catalizadores no van a afectar en absoluto las variables termodinámicas del proceso, ΔH *o* ΔG *ni el equilibrio, la única influencia que tendrán será que el equilibrio se alcanzará antes.*

3.2.3.3 Las concentraciones de los reactivos.

Como ya se ha indicado, en la ecuación de velocidad se ve la dependencia que existe entre velocidad y concentración

3.2.3.4 la naturaleza y el estado físico de los reactivos.

Las reacciones entre gases suelen ser más rápidas que entre líquidos y que entre sólidos, que suelen ser las más lentas.

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 1

Escribe la expresión de velocidad de reacción en función de la concentración de cada una de las especies que intervienen en el proceso de obtención de amoniaco, según la reacción:

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$$

Solución

$$V = -\frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NH_3]}{dt}$$

El resultado muestra que la velocidad de reacción se puede calcular a distintos intervalos de tiempo a través de la especie más fácil de analizar, ya sea el N_2, el H_2 o el NH_3.

Cuestión 2

Escribe la expresión de velocidad para las siguientes reacciones en términos de desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos.

a) $3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$

b) $I_2(g)+H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

Solución

a) $V = -\frac{1}{3}\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt}$

b) $V = -\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt}$

Cuestión 3

La energía de activación correspondiente a la reacción: A+B→C+D, es de 28'5 kJ/mol, mientras que para la reacción inversa el valor de dicha energía es de 37'3 kJ/mol.

a) ¿Qué reacción es más rápida, la directa o la inversa?

b) La reacción directa, ¿es exotérmica o endotérmica?

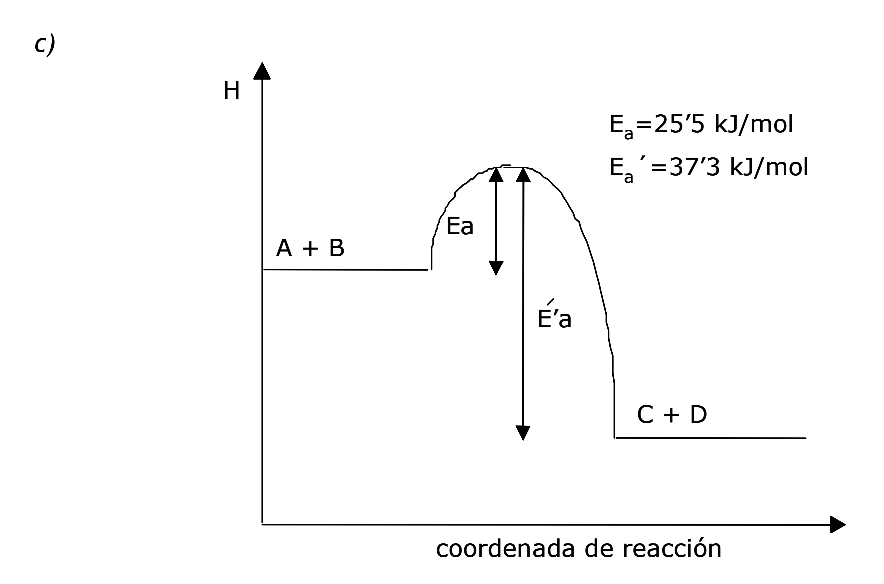
c) Dibuja un diagrama entálpico de ambos procesos?

Solución

a) La reacción directa es más rápida al ser menor su Ea y por tanto menor la energía que tienen que absorber los reactivos en su estado fundamental para permitir alcanzar el estado de transición.

b) Exotérmica, porque el paso de reactivos a productos da como resultado una liberación neta de energía, se devuelve más energía al entorno que la energía del estado de transición.

c)



Cuestión 4

Dada la siguiente ecuación de velocidad, $v = k \cdot [A] \cdot [B]^2$ correspondiente a la siguiente reacción química, A+B→C, indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones es verdadera o falsa:

a) La constante k es independiente de la temperatura.

b) La reacción es de primer orden respecto de A y de primer orden con respecto de B pero de segundo orden para el conjunto de la reacción.

c) La velocidad de reacción posee un valor constante mientras dura la reacción química.

Solución

a) ***Falso****, la constante de velocidad específica está relacionada con la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius,* $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$ *, por tanto si depende de ella.*

b) ***Falso****, según la ecuación de velocidad la reacción es de primer orden respecto de A y de segundo orden respecto de B y de orden 3 para el conjunto de la reacción.*

c) ***Falso*** *puesto que la velocidad depende de la concentración de A y de B.*

Cuestión 5

Se ha comprobado experimentalmente que la reacción $2A+B \rightarrow C$ es de primer orden respecto al reactivo A y de primer orden respecto al reactivo B.
a) Escribe la ecuación de velocidad.
b) ¿Cuál es el orden total de la reacción?
c) ¿Qué factores pueden modificar la velocidad de la reacción?

Solución

a) $v = k \cdot [A] \cdot [B]$.

b) El orden total es 2, suma de los exponentes de A y de B en la ecuación de velocidad.

c) La naturaleza y el estado físico de los reactivos, las concentraciones de los reactivos, la temperatura, la presencia de catalizadores.

Cuestión 6

Indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones es verdadera o falsa:
a) La k de velocidad para una ecuación de primer orden se expresa en unidades de $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$.
b) Las unidades de la velocidad de una reacción dependen del orden total de la reacción.
c) En la ecuación de Arrhenius: $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$, Ea no depende de la temperatura.

Solución

a) ***Falso****, para una reacción de primer orden la ecuación de velocidad,* $v = k \cdot [A]$*, y puesto que v tiene unidades de* $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$*, y la concentración viene expresado en* $mol \cdot l^{-1}$*, la K debe ser de* s^{-1}*.*

b) ***Falso*** *puesto que las unidades de la velocidad son siempre de concentración por unidad de tiempo.*

c) ***Verdadero****, la Ea es la energía del estado de transición o del complejo activado y no depende de la temperatura.*

Cuestión 7

Indique cuáles de las siguientes proposiciones son correctas:
a) La adición de un catalizador rebaja la energía de activación.
b) La adición de un catalizador modifica la velocidad de reacción directa.
c) La adición de un catalizador modifica el estado de equilibrio de la reacción.

Solución

a) Correcta*, un catalizador proporciona un mecanismo diferente, de energía más baja para la formación de los productos.*

b) ***Correcta****, los catalizadores, al rebajar la energía de activación, permiten que mayor número de moléculas alcancen el complejo activado, aumentando la velocidad de la reacción.*

c) ***Falsa****, los catalizadores modifican las velocidades de reacción pero no alteran el estado de equilibrio de la misma.*

Cuestión 8

En la reacción A+B→C+D se comprueba experimentalmente que $v = k \cdot [A] \cdot [B]$, en donde $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$.
a) Explica el significado de cada uno de los términos que aparecen en la ecuación de Arrhenius.
b) En unas determinadas condiciones, la velocidad de la reacción es v=0'01 $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. Indica, razonadamente, varias formas de acelerar la reacción.

Solución

a) k es la constante específica de velocidad. A es una constante que tiene las mismas dimensiones que la constante de velocidad y es proporcional a la frecuencia de las colisiones entre las moléculas reaccionantes. R es la constante universal de los gases, expresada en las mismas unidades de energía que las usadas para Ea. Ea es la energía de activación, que es la energía adicional que debe ser absorbida por los reactivos en su estado fundamental para permitirles alcanzar el estado de transición.

b) Aumento de la temperatura. Aumento de la concentración de reactivos, presencia de catalizadores.

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Problema 1

Para la reacción:

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

La energía de activación es 181 kJ/mol. A 500ºC, la constante de velocidad es $2'5 \cdot 10^{-2}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

a) ¿A qué temperatura la constante de velocidad es el doble del valor a 500ºC?

b) ¿Cuál es la constante de velocidad a 1000ºC?

Dato: R = $8'31 \cdot 10^{-3}$ kJ/K·mol

Solución:

a) Aplicando la ecuación de Arrhenius para determinar k a dos temperaturas diferentes:

$k_1 = A \cdot e^{-Ea/RT_1}$ *para* T_1 *y* $k_2 = A \cdot e^{-Ea/RT_2}$ *para la temperatura* T_2.

Se divide miembro a miembro ambas ecuaciones, y puesto que $K_2 = 2K_1$*, sustituyendo los datos correspondientes:*

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \qquad \frac{k_1}{2\ k_1} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$\ln 2 = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right); \qquad 0'6936 = \frac{181 \frac{kJ}{mol}}{8'31 \cdot 10^{-3} \frac{kJ}{K \cdot mol}}\left(\frac{1}{773\ K} - \frac{1}{T_2}\right)$$

de esta expresión podemos despejar T_2

$T_2 = 792'5\ K = 519'5ºC$

También puede obtenerse hallando en primer lugar A, factor de frecuencia, sustituyendo los valores correspondientes de k_1*,* E_a *y* T_1 *en la primera de las ecuaciones.*

$$2'5 \cdot 10^{-2} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} = A \cdot e^{-\frac{181\ kJ/mol}{4'81 \cdot 10^{-3} kJ/K \cdot mol \cdot 773\ K}}$$

En este caso $A = 4'31 \cdot 10^{10}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Sustituyendo los valores de A, E_a y k_2 (doble de k_1) en la ecuación de Arrhenius para k_2:

$$2 \cdot 2'5 \cdot 10^{-2}\, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} = 4'31 \cdot 10^{10}\, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}\; e^{-\frac{181\ kJ/mol}{4'81 \cdot 10^{-3}\, kJ/K \cdot mol\ T_2}}$$

Despejando obtendremos el valor de T_2.

$$T_2 = 792'5\ K = 519'5 ºC$$

b) La constante de velocidad para la temperatura de 1000ºC se determina a partir de la ecuación de Arrhenius sustituyendo los valores de A (determinado anteriormente), E_a y T, datos del problema. El valor de esta es: $k = 1600'7\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Problema 2

Para cierta reacción, la constante de velocidad se duplica al elevar la temperatura desde 15ºC hasta 25ºC, Calcular:

a) La energía de activación, Ea.

b) La constante de velocidad a 100ºC si, a 25ºC, k vale $1'2 \cdot 10^{-2}\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Dato: $R = 8'31 \cdot 10^{-3}\ kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Solución

a) Al igual que el ejercicio anterior, se aplica la ecuación de Arrhenius para determinar k a dos temperaturas diferentes:

$k_1 = A \cdot e^{-Ea/RT_1}$ *para T_1 y* $k_2 = A \cdot e^{-Ea/RT_2}$ *para la temperatura T_2.*

Se divide miembro a miembro ambas ecuaciones:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}, \text{ y puesto que } k_2 = 2k_1,\ \frac{k_1}{2k_1} = \frac{e^{-E_a/RT_1}}{e^{-E_a/RT_2}} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Simplificando, tomando logaritmos y sustituyendo los datos correspondientes a ambas temperaturas 289K para T_1 y 298K para T_2,

$$ln 2 = \frac{E_a}{8'31 \cdot 10^{-3}\, kJ/mol \cdot K}\left(\frac{1}{288K} - \frac{1}{298K}\right) \qquad \text{Podemos obtener } E_a\text{:}$$

$E_a = 49'43\ kJ/mol$.

b) Podemos dividir miembro a miembro las dos constantes de velocidad k_1 y k_2 correspondientes a dicha reacción para las temperaturas de 25ºC y 100 ºC. Conocidos los valores de E_a, k_1, y ambas temperaturas, despejamos de dicha relación la constante k_2.

$$k_2 = 0'664\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Problema 3

La reacción química A+B→C es de primer orden respecto de A y de B. Con los siguientes datos:

Experimento	$[A_o]$ mol·L^{-1}	$[B_o]$mol·L^{-1}	Velocidad inicial de la reacción
1	0'01	0'01	6.10^{-4} mol·L^{-1}·s^{-1}
2	0'02	0'01	X_1
3	0'01	X_2	18.10^{-4} mol·L^{-1}·s^{-1}

Dígase si son verdaderas o falsas cada uno de las siguientes proposiciones:
a) $X_1 = 6·10^{-4}$ mol·L^{-1}·s^{-1}.
b) X_2 = 0'03 mol·L^{-1} .
c) Para el 1er experimento k = $6·10^{-8}$ mol·L^{-1}·s^{-1}.

Solución:

a) Según la ecuación de velocidad correspondiente a una reacción de orden 1 respecto a ambos reactivos, para el experimento 2, será: $v_o = k \cdot [A]_0 \cdot [B]_0$.

El valor de la constante de velocidad específica se calcula a partir de los datos del experimento 1:

$$6·10^{-4}\ mol·L^{-1}·s^{-1} = k·0'01mol·L^{-1}·0'01mol·L^{-1}.$$

Despejando k: $k=6\ L·mol^{-1}·s^{-1}$.

Sustituyendo los datos del experimento 2 en su ecuación de velocidad, $[A_o]$ y $[B_o]$ junto con el dato de k obtenido anteriormente, podemos obtener el valor de la velocidad inicial para estas concentraciones (X_1).

$$V_0= 6\ L·mol^{-1}·s^{-1}·0'02\ mol·L^{-1}·0'01\ mol·L^{-1}.$$

$V_o = 1'2·10^{-3}\ mol·L^{-1}·s^{-1}$. *Luego la proposición indicada para este apartado es Falsa.*

b) La velocidad inicial para el experimento 3 será: $v_o = k \cdot [A]_0 \cdot [B]_0$. *Sustituyendo los datos aportados de $[A_o]$ y velocidad inicial, junto al dato obtenido anteriormente de k:*

$$18·10^{-4}\ mol·L^{-1}·s^{-1}=6\ L·mol^{-1}·s^{-1}·0'01mol·L^{-1}·[B_o].$$

despejamos $[B_o] = (X_2)$.
$[B_o] = 0'03\ mol·L^{-1}$. *Luego la proposición indicada para este apartado es Verdadera.*

c) El valor de k ya ha sido obtenido para el apartado a. $k=6\ L·mol^{-1}·s^{-1}$. *Luego la proposición indicada para este apartado es Falsa.*

Problema 4

Se ha medido la velocidad en la reacción $A+2B \rightarrow C$ a 25ºC, para lo que se han diseñado cuatro experimentos, obteniéndose como resultado la siguiente tabla de valores:

Experimento	$[A_o]$ $mol \cdot L^{-1}$	$[B_o]$ $mol \cdot L^{-1}$	V_0 $(mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$
1	0'1	0'1	$5'5.10^{-6}$
2	0'2	0'1	$2'2.10^{-5}$
3	0'1	0'3	$1'65.10^{-5}$
4	0'1	0'6	$3'3.10^{-5}$

Determine
a) la ley de velocidad para la reacción
b) su constante de velocidad.

Solución:

a) La ley de velocidad tendrá la forma:

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

Se ha de calcular α y β
Dividiendo miembro a miembro la ley de velocidad para los experimentos 1 y 2:

$$\frac{V_{\exp(1)}}{V_{\exp(2)}} = \frac{5'5 \cdot 10^{-6} mol \cdot L^{-1}}{2'2 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}} = \frac{1}{4} = \frac{k \cdot (0'10M)^{\alpha} \cdot (0'10M)^{\beta}}{k \cdot (0'20M)^{\alpha} \cdot (0'10M)^{\beta}} = \frac{(0'10M)^{\alpha}}{(0'20M)^{\alpha}} = \frac{(1)^{\alpha}}{(2)^{\alpha}} \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^{\alpha} = \frac{1}{4}$$

De donde se deduce que $\alpha=2$*, por tanto la reacción es de segundo orden respecto de A.*
De forma similar se opera para calcular β*, pero en este caso se combinan las ecuaciones de velocidad del experimento 1 y del 3, de esa forma se elimina* α *y queda como incógnita* β *que al despejarla da* $\beta=1$ *y que la reacción es de orden 1 respecto de B.*

b) Según se ha deducido en el apartado anterior, la ecuación de velocidad será:

$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

De esta ecuación podemos despejar la constante de velocidad, k, y sustituir los datos de cualquiera de los cuatro experimentos

$$k = 5'5 \cdot 10^{-3}\ mol^{-2} \cdot L^2 \cdot s^{-1}.$$

Problema 5

La reacción A+B⟶AB es de primer orden respecto a cada reactivo. Cuando la concentración de A es 0’2 M y la de B es 0’8 M, la velocidad de formación de AB es 5’6·10^{-3} mol·L valor de la constante de velocidad.
b) ¿Cuánto valdrá la velocidad de reacción en el momento en que [A]=0’1 moles/L y [B]=0’4 moles/L?

Solución:

a) La ecuación de velocidad es: v = k·[A]·[B], por tanto:

$$k=\frac{v}{[A]\cdot[B]}=\frac{5'6\cdot 10^{-3}\,mol\cdot L^{-1}\,s^{-1}}{0'2\;mol\cdot L^{-1}\cdot 0'8\,mol\;L^{-1}}=3'5\cdot 10^{-2}\,mol^{-1}\cdot L\;s^{-1}$$

b) En este caso:

$$v=k\cdot[A]\cdot[B]=3'5\cdot 10^{-2}\,mol^{-1}\;L\;s^{-1}\cdot 0'1\,mol\;L^{-1}\cdot 0'4\,mol\;L^{-1}=1'4\cdot 10^{-3}\,mol\;L^{-1}\;s^{-1}$$

Tema 4

Equilibrio Químico

Aspectos Teóricos

4.1 Introducción

En los problemas de cálculos estequiométricos tratados en el tema 1, hemos supuesto que las reacciones químicas se detienen cuando uno o más reactivos se agotan. A estas reacciones que transcurren en un solo sentido se denominan irreversibles. Sin embargo, ocurre con frecuencia que los productos que se obtienen reaccionan entre sí dando lugar de nuevo a los reactivos. A estas reacciones que transcurren en los dos sentidos se denominan reversibles y para representarlas se utiliza una doble flecha en las ecuaciones químicas correspondientes:

$$\text{Reactivos} \quad \leftrightarrows \quad \text{productos}$$

Al principio, la velocidad con que tiene lugar la reacción directa es mucho mayor que la de la reacción inversa, debido a la diferencia de concentraciones entre reactivos y productos; pero, a medida que disminuye la cantidad de los reactivos y aumenta la de los productos, las velocidades tienden a hacerse iguales. Cuando esto ocurre, se dice que se ha alcanzado el equilibrio químico. A partir de ese instante, las concentraciones de los reactivos y de los productos permanecen constantes.

El equilibrio químico tiene un carácter dinámico, ya que a nivel microscópico, en un intervalo de tiempo dado, se rompen y se forman el mismo número de moléculas de cualquiera de las especies químicas, no observándose a nivel macroscópico ninguna variación en sus concentraciones.

4.2 Constante de equilibrio

A partir de las leyes de la termodinámica se deduce que en las reacciones en disolución o en fase gaseosa[1], cuando se alcanza el equilibrio químico, el cociente entre el

---

[1] Suponemos un comportamiento ideal (disoluciones diluidas y gases a baja presión y temperatura suficientemente alta).

producto de las concentraciones molares de los productos y de los reactivos elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos es una cantidad constante que depende solo de la temperatura, denominada constante de equilibrio.
Para una reacción genérica:

$$a\ A + b\ B \ \leftrightarrows\ c\ C + d\ D$$

$$K_C = \frac{[C]_{eq}^{c} \cdot [D]_{eq}^{d}}{[A]_{eq}^{a} \cdot [B]_{eq}^{b}}$$

La constante de equilibrio Kc no tiene unidades, ya que es una simplificación para sistemas ideales de la constante de equilibrio termodinámica que es adimensional.

4.3 ***Cociente de reacción***

La expresión matemática del cociente de reacción es similar a la expresión de la constante de equilibrio pero en ella figuran las concentraciones de las especies químicas que intervienen en la reacción en cualquier instante.

$$Q = \frac{[C]^{c} \cdot [D]^{d}}{[A]^{a} \cdot [B]^{b}}$$

En las reacciones reversibles el cociente de reacción nos indica si la reacción está en equilibrio y, si no lo está, el sentido en que evolucionará para alcanzarlo:

- *Si Q = Kc, el sistema está en equilibrio.*
- *Si Q < Kc, el sistema evolucionará hacia la derecha; aumentarán las concentraciones de los productos y disminuirán las de los reactivos hasta que Q se iguale con Kc y se alcance el equilibrio.*
- *Si Q >Kc, el sistema evolucionará hacia la izquierda; aumentarán las concentraciones de los reactivos y disminuirán las de los productos hasta que Q se haga igual a Kc y se alcance el equilibrio.*

4.4 ***Presiones parciales***

Cuando la presión no es muy alta ni la temperatura muy baja, la presión que ejerce una mezcla de gases encerrada en un recipiente depende del número total de moléculas (número de moles) y de la temperatura y no de la naturaleza de los gases que forman la mezcla. Por tanto, una mezcla de gases obedece a la misma ecuación de estado que un gas puro:

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T$$

donde P_T es la presión total y n_T es la suma de los moles de todos los gases que componen la mezcla.

Como cada uno de los gases se expande hasta ocupar toda la capacidad del recipiente, podemos definir la presión parcial de cada componente como la presión ejercida por éste si estuviera sólo en el mismo:

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$$

siendo P_i y n_i la presión parcial y el número de moles del componente "i", respectivamente.

La presión total de la mezcla gaseosa es igual a la suma de las presiones parciales de todos sus componentes:

$$P_T = \sum P_i$$

La presión parcial de un componente de la mezcla se puede calcular también multiplicando su fracción molar "x_i" por la presión total "P_T":

$$P_i = x_i \cdot P_T$$

La fracción molar de un componente "x_i" indica los moles de éste por cada mol de la mezcla y se halla dividiendo los moles del componente entre los moles totales:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

La suma de las fracciones molares de todos los componentes de una mezcla es igual a 1:

$$\sum x_i = 1$$

4.5 Constante de equilibrio K_P

En las reacciones en fase gaseosa se suele expresar la constante de equilibrio en función de las presiones parciales de los componentes, al ser estas directamente proporcionales a sus concentración molares. Se representa por K_P y es adimensional por la misma razón que lo es K_C:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

La relación entre K_C y K_P se obtiene sustituyendo en la expresión anterior las presiones parciales de cada componente en función de su concentración molar ($P_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V}$):

$$K_P = K_P \cdot (RT)^{\Delta n}$$

siendo $\Delta n = c + d - a - b$; es decir, la diferencia entre la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos y de los reactivos en estado gaseoso.

4.6 Grado de disociación

En muchos equilibrios químicos, una especie química se disocia en otras más sencillas; en ellos se suele utilizar el concepto de grado de disociación, que está relacionado con la constante de equilibrio, la concentración inicial de la especie y la estequiometría de la reacción, e indica la extensión en que tiene lugar el proceso directo. El grado de disociación es la fracción de mol que se ha disociado o reaccionado cuando se alcanza el equilibrio. Se designa con la letra "α" y se calcula dividiendo los moles (o moles/L) que han reaccionado "x" entre los moles (o moles/L) iniciales "n"(o "c").
Su valor está comprendido entre 0 (cuando no hay reacción) y 1 (cuando la reacción es completa).

$$\alpha = \frac{x}{n} \quad \text{(x y n, en moles)} \quad ; \quad \alpha = \frac{x}{c} \quad \text{(x y c, en moles/L)}$$

A veces se suele expresar en porcentaje: $\alpha\ \% = \frac{x}{n} \cdot 100 = \frac{x}{c} \cdot 100$

4.7 Equilibrios heterogéneos

Hasta ahora hemos estudiado reacciones reversibles en las que los reactivos y los productos se encuentran en estado gaseoso. A estos equilibrios los denominamos homogéneos, porque todas las especies químicas están en la misma fase. En cambio, en los equilibrios heterogéneos participan especies químicas que se encuentran en más de una fase.
Cuando en una reacción intervienen sólidos o líquidos puros, sus concentraciones no se incluyen en la expresión de la constante de equilibrio[2].

---

[2]En la expresión de la constante de equilibrio deberían figurar las actividades de las especies químicas que en condiciones ideales pueden ser sustituidas por las concentraciones molares o las presiones parciales. Para sólidos y líquidos puros a=1 y no se incluye por tanto en K_c y K_p.

4.8 <u>Principio de Le Chatelier</u>

Un sistema en equilibrio responde a cualquier acción exterior que lo altere, alcanzando un nuevo estado de equilibrio que contrarreste dicha perturbación.

Las acciones que pueden alterar el equilibrio son: los cambios en la concentración de alguna de las especies químicas, los cambios en la presión y los cambios en la temperatura.

El principio de Le Chatelier nos permite predecir cuál será el sentido del desplazamiento del equilibrio de un modo cualitativo. Decimos que el equilibrio se desplaza hacia la derecha o hacia los productos cuando, para alcanzar el nuevo estado de equilibrio, los reactivos reaccionan dando lugar a una cantidad mayor de los productos. Se desplazará hacia la izquierda o hacia los reactivos cuando los productos reaccionen para originar más cantidad de reactivos.

El estudio cuantitativo del desplazamiento del equilibrio debido a cambios en la concentración o en la presión se puede realizar comparando la constante de equilibrio con el cociente de reacción.[3]

Cambios en la concentración

La variación de la concentración de un componente del sistema por adición o eliminación del mismo es seguida de un desplazamiento del equilibrio en el sentido que contrarreste dicha variación. Es decir, en el sentido que se consuma el componente, si su concentración aumenta, o en el que se obtenga, si su concentración disminuye.

Cambios en la presión

Los cambios de presión sólo afectan a los gases, ya que los líquidos y los sólidos son prácticamente incompresibles.

La presión del sistema en equilibrio se puede modificar de varias formas:

1º- Añadiendo o eliminando un componente gaseoso; con lo cual se produce un cambio en la concentración del componente, que hemos estudiado en el apartado anterior.

2º- Modificando la presión por un cambio de volumen. De la ecuación de los gases ideales se deduce que la presión de un sistema gaseoso es inversamente proporcional al volumen y directamente proporcional a los moles del mismo.

---

[3] El estudio cuantitativo del desplazamiento del equilibrio debido a un cambio de temperatura se hace aplicando las leyes de la termodinámica (ecuación de Van ´t Hoff).

Un aumento de la presión producido por una disminución del volumen del sistema provoca que el equilibrio se desplace en el sentido que se contrarreste ese aumento de presión; es decir, en el sentido en que disminuyen los moles (moléculas) de las sustancias gaseosas (a menos moles, menor presión). Una disminución de la presión (producida por un aumento del volumen del sistema) provoca que el equilibrio se desplace en el sentido en el que aumentan los moles (moléculas) de las sustancias gaseosas, para así contrarrestar la perturbación producida (a más moles, mayor presión). Si en el proceso no hay variación en los moles (moléculas), el equilibrio no se ve afectado por los cambios de presión por variación de volumen.

3º- Añadiendo un gas inerte al sistema a volumen constante. La presión total aumenta sin modificar las presiones parciales, que dependen de los moles de cada componente y del volumen total, no afectando al equilibrio.

Cambios en la temperatura

Al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se absorba calor para contrarrestar dicho aumento; es decir, hacia la izquierda en las reacciones exotérmicas y hacia la derecha en las endotérmicas. Si disminuye la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido en que se desprenda calor; es decir, hacia la derecha en las reacciones exotérmicas y hacia la izquierda en las endotérmicas.

Adición de un catalizador

La adición de un catalizador produce la misma variación en la velocidad del proceso directo y del inverso, y no afecta, por tanto, a las concentraciones en el equilibrio, aunque sí modifica el tiempo que tarda en alcanzarse el estado de equilibrio.

4.9 Equilibrios de precipitación

*Un caso particular de equilibrio heterogéneo se presenta cuando, en el transcurso de una reacción en disolución acuosa, se forma un compuesto iónico poco soluble, por lo que aparece una fase sólida, denominada **precipitado,** que estará en equilibrio con una disolución muy diluida de los iones constitutivos del sólido.*

Este tipo de reacción se produce cuando, en el seno de una disolución acuosa, se adiciona un reactivo químico (usualmente una especie química de naturaleza iónica) que interacciona con otra especie química disuelta de carga opuesta a la del reactivo añadido, formándose un compuesto neutro insoluble, el cual es perceptible de forma visible.

*Cuando el sólido está en equilibrio con sus iones constitutivos en disolución a una temperatura determinada, se dice que esa disolución está **saturada**, y a la concentración de soluto disuelto se denomina **solubilidad** de esa especie química, a esa temperatura.*

La existencia de un compuesto insoluble en disolución da lugar, inmediatamente, al establecimiento de un equilibrio entre el compuesto en estado sólido y la parte del mismo que se disuelve, estando completamente disociado el compuesto disuelto, tal como se indica en la siguiente expresión:

$$A_mB_n\,(s) \leftrightarrows A_mB_n\,(sol) \rightarrow m\,A^{n+}(dis) + n\,B^{m-}(dis)$$

*En este caso particular, a la constante de equilibrio se le denomina **producto de solubilidad, K_s**, y, tal como se ha indicado, las especies sólidas no aparecen en la expresión de la constante.*

$$K_s = [A^{n+}]^m\,[B^{m-}]^n$$

En lo que sigue, se usará el valor de K_s a partir de las concentraciones molares de las especies disueltas.

4.9.1 Expresión de solubilidad

Si se dispone de una disolución saturada de la sustancia A_mB_n, se tiene el equilibrio dado por:

$$\begin{array}{ccccc} A_mB_n\,(s) & \leftrightarrows A_mB_n\,(sol) & \rightarrow & m\,A^{n+}(dis) & + \; n\,B^{m-}(dis) \\ & s & & m\cdot s & n\cdot s \end{array}$$

*en la que si la concentración de compuesto disuelto es **s**, las concentraciones de sus iones vienen dadas por **m·s** y **n·s** para $A^{n+}(dis)$ y $B^{m-}(dis)$, respectivamente. Sustituyendo estos valores en la expresión de K_s:*

$$K_s = (m\cdot s)^m \cdot (n\cdot s)^n = m^m \cdot n^n \cdot s^{m+n}$$

y despejando, llegamos al valor del parámetro de la solubilidad en función de K_s

$$s = (K_s / m^m \cdot n^n)^{1/(m+n)}$$

En la siguiente tabla se incluyen algunos ejemplos típicos:

SUSTANCIA	K_S	*s*
$AgCl$	$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = s \cdot s$	$K_s^{1/2}$
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = s \cdot s$	$K_s^{1/2}$
$AlPO_4$	$[Al^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] = s \cdot s$	$K_s^{1/2}$
Ag_2S	$[Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = (2 \cdot s)^2 \cdot s$	$(K_s/4)^{1/3}$
Tl_2CrO_4	$[Tl^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]^2 = (2 \cdot s)^2 \cdot s$	$(K_s/4)^{1/3}$
$PbCl_2$	$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2$	$(K_s/4)^{1/3}$
CaF_2	$[Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2$	$(K_s/4)^{1/3}$
As_2S_3	$[As^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3 = (2 \cdot s)^2 \cdot (3 \cdot s)^3$	$(K_s/108)^{1/5}$
NH_4MgPO_4	$[NH_4^+] \cdot [Mg^{2+}] \cdot [PO_4^{3-}] = s \cdot s \cdot s$	$K_s^{1/3}$

4.9.2. Efecto de ion común

Es la influencia que ejerce la disolución de un ion sobre una disolución saturada de un compuesto insoluble, uno de cuyos iones debe ser el mismo, cuando se la adiciona a la disolución saturada. El efecto producido es el de la disminución de la solubilidad, es decir, el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, o sea, hacia la formación de más compuesto insoluble, tal como se puede deducir de la aplicación del principio de Le Chatelier.

Supongamos que disponemos de una disolución saturada del compuesto insoluble, veamos como varía la solubilidad cuando a la suspensión se le añade una disolución de A^{n+} *o del ion* B^{m-}*, es decir uno de los iones que forma la fase sólida.*

Estimemos que adicionamos B^{m-} *hasta una concentración x M, entonces el sistema ya no está en equilibrio, con lo que*

$$[A^{n+}] = m \cdot s \qquad y \qquad [B^{m-}] = n \cdot s + x$$

y el sistema se habrá desplazado hacia la formación de más cantidad de compuesto insoluble y, en consecuencia, la solubilidad disminuye.

En el caso de que n·s sea inferior al 5% de x, puede despreciarse $n \cdot s$ *frente a x, con lo que las concentraciones de los iones serán:*

$$[A^{n+}] = m \cdot s \qquad y \qquad [B^{m-}] \cong x \qquad \text{y sustituyendo}$$

$$K_s = (m \cdot s)^m \cdot x^n = m^m \cdot s^m \cdot x^n \qquad \text{y de aquí} \quad s = (K_s / m^m \cdot x^n)^{1/m}$$

Si hubiéramos añadido A^{n+} *hasta una concentración x M y también ocurre que* $0'05 \cdot x > m \cdot s$*, entonces:* $s = (K_s / n^n \cdot x^m)^{1/n}$

Ejemplo 1. *Supongamos* A_mB_n ***con m = n = 1: AgCl↓, PbS↓, BaCrO₄↓, CaCO₃↓, etc.***

Se añade A^+ *hasta una concentración x M a una disolución saturada de* **AB↓**. *Podemos escribir:*

$$AB(s) \leftrightarrows AB(sol) \rightarrow A^+(dis) + B^-(dis)$$

s	s	s	*antes de añadir* A^+
s'	$s' + x \cong x$	s'	*después de añadir* A^+

Por tanto, $K_s = s' \cdot x$ *y de aqui* $s' = K_s / x$

Después se efectúa la siguiente comprobación:

Si $0'05 \cdot x > s'$ *La simplificación es correcta*

Si $0'05 \cdot x \leq s'$ *La simplificación es incorrecta. En este caso, se resuelve la ec. de 2º grado que resulta:*

$\mathbf{K_s = (s' + x) \cdot s'}$ *y de aquí* $\mathbf{s'^2 + x \cdot s' - K_s = 0,}$ *siendo la raíz positiva la solución correcta*

Si se adicionara B^- *la sistemática de resolución es análoga, tal como lo puede comprobar el alumno.*

Ejemplo 2. *Supongamos* A_mB_n ***con m = 1 y n = 2: PbCl₂↓, CaF₂↓, etc.***

Se añade la especie A^{2+} *hasta una concentración x M a una disolución saturada de* $\mathbf{AB_2}$**↓**. *Podemos escribir:*

$$AB_2(s) \leftrightarrows AB_2(sol) \rightarrow A^+(dis) + 2\ B^-(dis)$$

s	s	$2\ s$	*antes de añadir* A^+
s'	$s' + x \cong x$	$2 \cdot s'$	*después de añadir* A^+

Por tanto, $\mathbf{K_s = x \cdot (2 \cdot s')^2}$ *y de aqui* $\mathbf{s' = (K_s / 4 \cdot x)^{1/2}}$

Después se efectúa la siguiente comprobación:

Si $0'05 \cdot x > s'$ *La simplificación es correcta*

Si $0'05 \cdot x \leq s'$ *La simplificación es incorrecta. En este caso, se obtiene una ec. de 3er grado que puede resolverse:*

$K_s = (s' + x) \cdot (2 \cdot s')^2$ *y de aqui* $4 \cdot s'^3 + 4 \cdot x \cdot s'^2 - K_s = 0.$

Se adiciona B^- hasta una concentración x M a una disolución saturada de $AB_2\downarrow$*. Podemos escribir:*

$AB_2(s) \leftrightarrows AB_2(sol)$	$\rightarrow A^+(dis)$	$+\ 2\ B^-(dis)$		
s	s	$2\ s$		antes de añadir B^-
s'	s'	$2 \cdot s' + x \cong x$		después de añadir B^-

Por tanto, $K_s = s' \cdot x^2$ *y de aqui* $s' = K_s / x^2$

Después se efectúa la siguiente comprobación:

Si $0'05 \cdot x > 2 \cdot s'$ *La simplificación es correcta*

Si $0'05 \cdot x \leq 2 \cdot s'$ *La simplificación es incorrecta. En este caso, se obtiene una ecuación de tercer grado que resulta:*

$$K_s = s' (2 \cdot s' + x)^2$$

Ejemplo 3. *Supongamos* A_mB_n **con m = 2 y n = 1:** $Ag_2CrO_4\downarrow$, $Hg_2S\downarrow$, $Cu_2[Fe(CN)_6]$**, etc.**

El efecto de ion común de A^{n+} *o de* B^{m-} *sobre una disolución saturada de* A_2B *se resuelve de modo similar al ejemplo 2. Dejamos como ejercicio para el alumno la resolución de este ejemplo.*

4.9.3 Formación de precipitados

Cuando se mezclan dos disoluciones con iones que pueden dar lugar a un compuesto insoluble, se formará o no éste, dependiendo de las concentraciones actuales de los iones que forman la sustancia insoluble.

Ejemplo 4. *Supongamos que disponemos de dos disoluciones, una de* Pb^{2+} *cuya concentración es x M y otra de* S^{2-} *cuya concentración es y M. Si estimamos, para facilitar los cálculos, que se mezclan volúmenes iguales de ambas disoluciones y que los volúmenes son aditivos, tendremos que las concentraciones de los iones en la disolución resultante son:*

$[Pb^{2+}] = x / 2$ **M** y $[S^{2-}] = y / 2$ *debido a la dilución que experimenta cada disolución cuando se mezclan.*

Puesto que $K_s = [Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}]$ *debemos comprobar el producto iónico actual de los iones mezclados, es decir*

$(x / 2) \cdot (y / 2) > K_s$. *Se forma un precipitado*

$(x / 2) \cdot (y / 2) = K_s$. *Se forma una disolución saturada*

***(x / 2) · (y / 2) < K**$_s$. No se forma un precipitado*

4.9.4 Disolución de precipitados

La solubilidad de un compuesto insoluble puede aumentar por medio de la ejecución de diversos tipos de reacciones en las disoluciones saturadas de los compuestos insolubles. Entre ellas, podemos citar las reacciones ácido-base, precipitación, complejación y redox. De ellas, vamos a examinar muy brevemente y de forma cualitativa la disolución de compuestos insolubles por medio de una reacción ácido – base.

***Ejemplo 5**. Sea un compuesto insoluble tal como el $Fe(OH)_3$, cuya ecuación de equilibrio con el hidróxido sólido en disolución acuosa es:*

$$Fe(OH)_3\ (s) \leftrightarrows Fe(OH)_3\ (dis) \rightarrow Fe^{3+}\ (dis) + 3\ OH^-\ (dis)$$

Si se añade un ácido (H^+) este reaccionará con la base presente, según

$$H^+ + OH^- \leftrightarrows H_2O$$

con lo que el equilibrio se desplaza a la derecha para restablecer la concentración de iones OH^- del medio, disolviéndose más precipitado.

***Ejemplo 6**. Sea un compuesto insoluble tal como el $CaCO_3$, cuya ecuación de equilibrio con el carbonato sólido en disolución acuosa es:*

$$CaCO_3\ (s) \leftrightarrows CaCO_3\ (dis) \rightarrow Ca^{2+}\ (dis) + CO_3^{2-}\ (dis)$$

En medio ácido, los protones reaccionarán con la base presente, según

$$H^+ + CO_3^{2-} \leftrightarrows HCO_3^-$$

con lo que tiende a disolverse más carbonato de calcio para restablecer la concentración de carbonato del medio.

4.9.5 Orden de precipitación

Cuando se dispone de una disolución que contiene dos iones con cargas de igual signo y se adiciona una disolución de otro ion cuya carga sea de signo contrario a la de los iones existentes en la disolución y que formen sales insolubles, es de interés, en muchos casos, conocer cuál de los iones inicialmente presentes en la disolución empieza a precipitar primero.

Sea un volumen V de una disolución que contiene los iones $\mathbf{A^{a+}}$ y $\mathbf{B^{b+}}$, a concentraciones 2 · x y 2 · y M de cada uno, respectivamente. Se le adiciona poco a poco

un volumen V, de una disolución de otro ion, $\boldsymbol{C^{c-}}$*, cuya concentración es 2 · z, después de mezcladas bien las dos disoluciones las concentraciones de los iones serán:*

$[A^{a+}] = x,\ \ [B^{b+}] = y,\ \ [C^{c-}] = z$ *debido a la dilución que se ha producido*

y las reacciones que pueden ocurrir son:

$$c\ A^{a+}\ (dis) + a\ C^{c-}\ (dis) \rightarrow A_cC_a\ (dis) \leftrightarrows A_cC_a\ (s)$$

$$c\ B^{b+}\ (dis) + b\ C^{c-}\ (dis) \rightarrow B_cC_b\ (dis) \leftrightarrows B_cC_b\ (s)$$

La condición que debe probarse para averiguar que ion precipita primero es: Aquel que necesita menos concentración de C^{c-} *para alcanzar el producto de solubilidad y por tanto basta con comparar*

$$[C^{c-}]_1 = \{ K_s(A_cC_a) / x^c \}^{1/a} \quad y \quad [C^{c-}]_2 = \{ K_s(B_cC_b) / y^c \}^{1/b}$$

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 1

En un matraz vacío, se introducen igual número de moles de H_2 y N_2 que reaccionan según la ecuación:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \leftrightarrows 2\ NH_3(g)$$

Justifique si, una vez alcanzado el equilibrio, las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

a) Hay doble número de moles de amoníaco de los que había inicialmente de N_2.
b) La presión parcial de nitrógeno será mayor que la presión parcial de hidrógeno.
c) La presión total será igual a la presión de amoníaco elevada al cuadrado.

Solución

a) ***Falsa****. Cada mol de nitrógeno que reaccione lo hace con tres moles de hidrógeno para originar dos moles de amoníaco. Los moles de amoníaco en el equilibrio son el doble de los moles de nitrógeno que han reaccionado y no el doble de la cantidad inicial.*

b) ***Verdadera****. Inicialmente, hay los mismos moles de H_2 y de N_2, pero, como la cantidad de H_2 que reacciona es tres veces mayor que la de N_2, en el equilibrio habrá más moléculas (moles) de N_2 que de H_2 y su presión parcial será mayor.*

c) ***Falsa****. La presión total será la suma de las presiones parciales de los tres componentes del sistema.*

Cuestión 2

En el equilibrio:

$$C(s) + O_2\,(g) \leftrightarrows CO_2\,(g)$$

a) Escriba las expresiones de K_c y K_p
b) Establezca la relación entre ambas.

Solución

a) $K_C = \dfrac{[CO_2]_{eq}}{[O_2]_{eq}}$; $K_P = \dfrac{p_{CO_2(eq)}}{p_{O_2(eq)}}$

b) Para este equilibrio Δn = 1 – 1 = 0 , ya que es la diferencia entre los coeficientes de los productos y los reactivos en estado gaseoso.

Cuando no hay variación en los moles totales de las especies gaseosas, Kp es igual a Kc:

$$K_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = K_C \cdot (R.T)^0 = K_C$$

Cuestión 3

A partir de la composición de mezclas gaseosas de I_2 y H_2 a diferentes temperaturas, se han obtenido los siguientes valores de K_p para la reacción:

$$H_2\ (g) + I_2\ (g) \leftrightarrows 2\ HI\ (g)$$

T (ºC)	340	360	380	400	420	440	460	480
K_p	70´8	66´0	61´9	57´7	53´7	50´5	46´8	43´8

a) Calcule K_c a 400ºC.
b) Justifique por qué esta reacción es exotérmica.
c) ¿Variará K_p si se altera la concentración de H_2? Razone la respuesta.

Solución

a) La tabla de datos indica que a 400ºC Kp es igual a 57´7. Como en la reacción no hay aumento en los moles (moléculas) totales (Δn = 2-1-1=0), Kc coincide con Kp:

$$K_C = K_P \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = K_P \cdot (R \cdot T)^{-0} = K_P = 57'7$$

b) A medida que aumenta la temperatura, disminuye Kp y se favorece, por tanto, la formación de reactivos. Según el principio de Le Chatelier, si el proceso directo se ve desfavorecido por un aumento de temperatura, la reacción es exotérmica.

c) ***No****. Kp depende sólo de la temperatura. Las concentraciones (presiones parciales) de las distintas especies en el equilibrio variarán pero no Kp.*

Cuestión 4

A la temperatura de 650 K, la deshidrogenación del 2-propanol para producir propanona, según la reacción:

$$CH_3 - CHOH - CH_3\ (g) \leftrightarrows CH_3 - CO - CH_3\ (g) + H_2(g)$$

es una reacción endotérmica. Indique, razonadamente, si la constante de equilibrio de esta reacción:

a) Aumenta al elevar la temperatura.
b) Aumenta cuando se utiliza un catalizador.
c) Aumenta al elevar la presión total, manteniendo constante la temperatura.

Solución

a) ***Si****. Al elevar la temperatura se favorece la reacción endotérmica, ya que se opone a dicho aumento absorbiendo calor. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, es decir, cuando se alcance el nuevo estado de equilibrio, se habrán formado más moles (moléculas) de los productos a expensas de los reactivos, con lo que la constante de equilibrio aumenta.*

b) ***No****. El uso del catalizador modifica la velocidad de la reacción, pero no modifica ni las concentraciones de las especies químicas en el equilibrio ni la constante de equilibrio que depende sólo de la temperatura.*

c) ***No****. Al elevar la presión, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, ya que se producen menos moles, lo que se opone al aumento de la presión, pero la constante de equilibrio no varia porque sólo depende de la temperatura.*

Cuestión 5

Para la reacción:

$$SnO_2\ (s)\ +\ 2\ H_2\ (g) \leftrightarrows\ 2\ H_2O\ (g)\ +\ Sn\ (s)$$

El valor de K_p a la temperatura de 900 K es 1,5 y a 1100 K es 10. Conteste razonadamente si para conseguir un mayor consumo de SnO_2 deberán emplearse:
a) Temperaturas elevadas.
b) Altas presiones.
c) Un catalizador.

Solución

a) ***Si****. Al aumentar la temperatura, aumenta la constante de equilibrio, por lo que se favorece el proceso directo y, por tanto, el consumo de* SnO_2.

b) ***No****. Durante el proceso no se produce una variación de los moles en estado gaseoso ($\Delta n = 2 - 2 = 0$), por lo que la variación de la presión no afecta a la composición del equilibrio.*

c) ***No****. Un catalizador hace que el equilibrio se alcance antes, pero no modifica la composición del mismo.*

Cuestión 6

Suponga el siguiente sistema en equilibrio:

$$UO_2(s) + 4\ HF(g) \leftrightarrows UF_4(g) + 2\ H_2O(g)$$

Explique hacia dónde se desplaza el equilibrio cuando:

a) Se adiciona UO_2(s) al sistema.

b) Se elimina HF(g)

c) Se aumenta la capacidad del recipiente de reacción.

Solución

Vamos a comparar la constante de equilibrio con el cociente de reacción para resolver esta cuestión.
La reacción está inicialmente en estado de equilibrio químico, por lo que el cociente de reacción tiene que ser igual a la constante de equilibrio:

$$Q = \frac{[UF_4]\cdot[H_2O]^2}{[HF]^4} = Kc$$

a) La reacción sigue en equilibrio, ya que el UO_2 se encuentra en estado sólido y su cantidad no afecta al equilibrio.

b) Si se elimina HF, disminuye su concentración y el denominador de la expresión del cociente de reacción, por lo que Q>Kc. Para alcanzar de nuevo el equilibrio Q tiene que disminuir hasta hacerse igual a Kc. Los productos reaccionarán entre sí disminuyendo su concentración al mismo tiempo que aumenta la cantidad de los reactivos. Decimos que el equilibrio se desplaza hacia la formación de los reactivos o hacia la izquierda.

c) Al aumentar la capacidad del recipiente, disminuye la presión y el equilibrio se desplazará hacia la izquierda, donde hay mayor número de moles para compensar la disminución de la presión.

Cuestión 7

Se establece el siguiente equilibrio:

$$2\ C\ (s)\ +\ O_2\ (g) \leftrightarrows\ 2\ CO_2\ (g) \qquad \Delta H^o\ =\ -\ 221\ kJ$$

Razone si la concentración de O_2 aumenta, disminuye o permanece invariable:
a) Al añadir C (s)
b) Al aumentar el volumen del recipiente.
c) Al elevar la temperatura.

Solución

a) ***Permanece invariable*** *porque el C(s) está en estado sólido y, mientras que no se retire totalmente del sistema, su cantidad no afecta a la composición en el equilibrio.*

b) ***Disminuye****. Si aumenta el volumen del sistema disminuye la presión. El sistema evoluciona para alcanzar un nuevo estado de equilibrio contrarrestando dicha disminución, es decir, desplazándose hacia la derecha (aumenta la cantidad de CO_2 y disminuye la cantidad C(s) y de $O_2(g)$), porque así aumentan los moles (moléculas) de las especies gaseosas.*

c) ***Aumenta****. Al elevar la temperatura, el equilibrio se desplaza en el sentido en que la reacción es endotérmica (hacia la izquierda), con lo que aumenta la concentración de O_2.*

Cuestión 8

Para los compuestos poco solubles CuBr, $Ba(IO_3)_2$ y $Fe(OH)_3$:
a) Escriba la ecuación de equilibrio de solubilidad en agua.
b) La expresión del producto de solubilidad.
c) El valor de la solubilidad en función del producto de solubilidad.

Solución

Son compuestos muy poco solubles en agua, por lo que sólo se disuelve una pequeña fracción de cada uno, disociándose totalmente en sus iones, hasta que la disolución se satura. Se establece entonces un equilibrio entre los iones en la disolución y el sólido sin disolver en el fondo del recipiente.

a)

$$CuBr\ (s) \leftrightarrows CuBr(dis) \rightarrow Cu^+\ (dis) + Br^-(dis)$$
$$Ba(IO_3)_2\ (s) \leftrightarrows Ba(IO_3)_2\ (dis) \rightarrow Ba^{2+}\ (dis) + 2\ IO_3^-(dis)$$
$$Fe(OH)_3\ (s) \leftrightarrows Fe(OH)_3\ (dis) \rightarrow Fe^{3+}\ (dis) + 3\ OH^-(dis)$$

b) $K_s = [Cu^+] \cdot [Br^-] = s \cdot s$
$K_s = [Ba^{2+}] \cdot [IO_3^-]^2 = s(2s)^2$
$K_s = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = s(3s)^3$

c) $s = K_s^{1/2}$
$s = (K_s / 4)^{1/3}$
$s = (K_s / 27)^{1/4}$

Cuestión 9

Cómo se modificará la solubilidad del carbonato de calcio (sólido blanco insoluble, $CaCO_3$) si a una disolución saturada de esta sal se le adiciona:
a) Carbonato de sodio (Na_2CO_3).
b) $CaCO_3$.
c) Cloruro de calcio.

Solución

El carbonato de calcio es un sólido iónico muy poco soluble en agua que estará en equilibrio con los iones procedentes de una pequeña fracción de la sal que se ha disuelto:

$$CaCO_3\ (s) \leftrightarrows CaCO_3\ (dis) \rightarrow Ca^{2+}\ (dis) + CO_3^{2-}\ (dis)$$
$$S \qquad s \qquad s$$

a) ***Disminuyendo***. *El carbonato de sodio es soluble en agua y, al añadirlo a la disolución, este se disuelve y se disocia completamente en sus iones, según:*

$$Na_2CO_3\ (s) \rightarrow 2\ Na^+\ (dis) + CO_3^{2-}\ (dis)$$

Lo que hace que la concentración de iones carbonato en la disolución aumente, provocando que el equilibrio de solubilidad del carbonado de calcio se desplace hacia la izquierda, de acuerdo con el Principio de Le Chatelier, y, en consecuencia, disminuyendo la solubilidad.

b) ***Permanece inalterable***. *Puesto que el carbonato de calcio es un sólido insoluble que se adiciona a una disolución saturada de sus iones, no afecta a la solubilidad del carbonato de calcio.*

c) ***Disminuyendo***. *El efecto del cloruro de calcio es análogo al que realiza el carbonato de sodio, siendo en este caso el ion calcio el que provoca el efecto de ion común y desplaza el equilibrio hacia la izquierda.*

Cuestión 10

Determine si se produce un precipitado (aparición de una fase sólida en el seno de una disolución) cuando se mezclan dos volúmenes iguales de disoluciones 0'0002 M de un catión (ion cargado positivamente) y un anión (ion cargado negativamente) de las siguientes especies:
a) Ag^+ y Cl^-.
b) Pb^{2+} y I^-.
c) Bi^{3+} y S^{2-}.
Datos: K_s (AgCl) = $2'8 \cdot 10^{-10}$; K_s (PbI_2) = $1,4 \cdot 10^{-8}$; K_s (Bi_2S_3) = $1'5 \cdot 10^{-72}$
Solución

Debe probarse si el producto iónico actual de los iones es mayor, menor o igual al valor de su K_s. Debe tenerse en cuenta que la concentración de cada ion disminuye a la mitad por causa de la dilución.

a) ***Precipita el cloruro de plata.***

$[Ag^+]_{actual} \cdot [Cl^-]_{actual} = 0'0001 \cdot 0'0001 = 10^{-8} > K_s(AgCl) = 2'8 \cdot 10^{-10}$

b) ***No precipita el ioduro de plomo.***

$[Pb^{2+}]_{actual} \cdot [I^-]^2_{actual} = 0'0001 \cdot 0'0001^2 = 10^{-12} < K_s(PbI_2) = 1'4 \cdot 10^{-8}$

c) ***Precipita el sulfuro de bismuto.***

$[Bi^{3+}]^2_{actual} \cdot [S^{2-}]^3_{actual} = 0'0001^2 \cdot 0'0001^3 = 10^{-20} > K_s(Bi_2S_3) = 1'54 \cdot 10^{-72}$

Cuestión 11

Indique si son ciertas o falsas las siguientes aseveraciones:

a) El valor de la constante del producto de solubilidad alcanza su máximo valor después de varios minutos.
b) Una disolución saturada de un compuesto insoluble, A_mB_n, tiene una concentración de sal disuelta que es m + n veces la solubilidad.
c) El valor de la constante del producto de solubilidad depende de la temperatura.

Solución

a) ***Falso****. El valor de K_s sólo depende de la temperatura.*

b) ***Falso****. La solubilidad se define como la concentración de una disolución saturada.*
c) ***Cierto****. K_s es una constante de equilibrio y sólo depende de la temperatura.*

Cuestión 12

Indique si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) Si a una disolución saturada de una sal insoluble se le añade uno de los iones que la forma, disminuye la solubilidad.
b) Dos especies iónicas de cargas opuestas forman un precipitado (compuesto insoluble) cuando el producto de sus concentraciones actuales es igual al producto de solubilidad.
c) Para desplazar un equilibrio de solubilidad hacia la formación de más cantidad de sólido insoluble, se extrae de la disolución una porción del precipitado.

Solución

a) ***Verdadero****, por el efecto del ion común.*
b) ***Falso****, pues para que precipite es necesario que supere el producto de solubilidad.*
c) ***Falso****, porque la cantidad de sólido en equilibrio con la disolución no afecta a la cantidad disuelta.*

Cuestión 13

Indique si son ciertas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) El desplazamiento de un equilibrio de solubilidad de un compuesto insoluble hacia la solubilización del precipitado puede hacerse retirando uno de los iones que forman la sal insoluble.
b) Si a un equilibrio de solubilidad de un sólido insoluble se le añade más sólido insoluble, el equilibrio no se desplaza hacia ningún lado.
c) La molaridad de una disolución saturada de una sal insoluble es su solubilidad.

Solución

a) ***Verdadero****.*
b) ***Verdadero****.*
c) ***Verdadero****.*

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Vamos a seguir los pasos que se indican a continuación:
1º- Escribimos la ecuación química ajustada.
2º- Indicamos:
- *Los moles o las concentraciones molares iniciales de todas las especies químicas que intervienen.*
- *La variación que se produce en las cantidades iniciales hasta alcanzar el equilibrio teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción.*
- *Los moles o las concentraciones molares en el equilibrio.*

Utilizamos incógnitas para designar las cantidades desconocidas: moles iniciales "n"; variación "x"; etc.
3º- Sustituimos los moles o las concentraciones molares en el equilibrio en las expresiones matemáticas que los relacionan con los datos dados en el enunciado del problema (expresión de la constante de equilibrio, ecuación de los gases ideales, expresión de la fracción molar de un componente, etc.)
4º- Resolvemos las ecuaciones correspondientes.

Problema 1

En un recipiente de 4 litros, a una cierta temperatura, se introducen las cantidades de HCl, O_2 y Cl_2 indicadas en la tabla, estableciéndose el siguiente equilibrio: $4HCl(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$

	HCl	O_2	H_2O	Cl_2
moles iniciales	0´16	0´08	0	0´02
moles en equilibrio	0´06			

Calcule:
a) Los datos necesarios para completar la tabla.
b) El valor de Kc a esa temperatura.

Solución

a) Hay que recordar que los coeficientes estequiométricos de una ecuación química indican la relación entre los moles de los reactivos que reaccionan y los moles de los productos que se forman.
En la reacción anterior, por cada 4 moles de HCl que reaccionan lo hace 1 mol de O_2, y se obtienen 2 moles de H_2O y 2 moles de Cl_2.
Si inicialmente tenemos 0´16 moles de HCl y en el equilibrio quedan 0,06 moles, habrán reaccionado 0´16 – 0´06 = 0,1 mol de HCl. A partir de este dato,

hallamos los moles que reaccionan y que se forman de las otras especies químicas que intervienen en la reacción:

$$\text{moles } O_2 \text{ que reaccionan} = 0´1 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol HCl}} = 0{,}025 \text{ mol } O_2$$

$$\text{moles } H_2O \text{ que se forman} = 0´1 \text{ mol HCl} \cdot \frac{2 \text{ mol } H_2O}{4 \text{ mol HCl}} = 0´05 \text{ mol } H_2O$$

$$\text{moles } Cl_2 \text{ que se forman} = 0´1 \text{ mol HCl} \cdot \frac{2 \text{ mol } Cl_2}{4 \text{ mol HCl}} = 0´05 \text{ mol } Cl_2$$

Los moles en el equilibrio se hallan restando a las cantidades iniciales de reactivos las cantidades que han reaccionado, y sumando a las cantidades iniciales de los productos las cantidades que se han formado:

$$n_{O_2}(eq) = 0´08 \text{ mol} - 0{,}025 \text{ mol} = 0{,}06 \text{ mol } O_2$$

$$n_{Cl_2}(eq) = 0´02 \text{ mol} + 0{,}05 \text{ mol} = 0{,}07 \text{ mol } Cl_2$$

$$n_{H_2O}(eq) = 0 \text{ mol} + 0´05 \text{ mol} = 0´05 \text{ mol } H_2O$$

b) *Sustituimos las concentraciones molares de las especies químicas en la expresión matemática de la constante de equilibrio:*

$$K_C = \frac{[H_2O]_{eq}^2 \cdot [Cl_2]_{eq}^2}{[HCl]_{eq}^4 \cdot [O_2]_{eq}} = \frac{\left(\frac{0´05 \text{ mol}}{4 \text{ L}}\right)^2 \cdot \left(\frac{0´07 \text{ mol}}{4 \text{ L}}\right)^2}{\left(\frac{0´06 \text{ mol}}{4 \text{ L}}\right)^4 \cdot \left(\frac{0´06 \text{ mol}}{4 \text{ L}}\right)} = 63$$

Problema 2

El N_2O_4 se disocia en NO_2, según la ecuación:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2NO_2(g)$$

Si en un recipiente de 4 litros en el que se ha hecho el vacío se introducen 0´20 moles de N_2O_4 y 0´20 moles de NO_2 y se calienta a 50ºC:

a) Calcule el cociente de reacción en el instante inicial.
b) Pronostique el sentido en el que ocurrirá la reacción para alcanzar el equilibrio.

Dato. Kc=0´029 a 50ºC.

Solución:

a) Sustituimos las concentraciones iniciales en la expresión del cociente de reacción:

$$Q = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{0'20\ mol}{4\ L}\right)^2}{\frac{0'20\ mol}{4\ L}} = 0'05$$

b) El sistema no está en equilibrio porque el cociente de reacción no es igual a la constante de equilibrio. Como Q > Kc, el cociente de reacción tiene que disminuir a medida que transcurre la reacción hasta hacerse igual a Kc cuando se alcance el equilibrio. Para que Q disminuya, tiene que aumentar la concentración de N_2O_4 que figura en el denominador y disminuir la concentración de NO_2 que figura en el numerador. Por tanto, la reacción tendrá lugar hacia la izquierda.

Problema 3

A 523 K las concentraciones de PCl_5, PCl_3 y Cl_2 en equilibrio para la reacción:

$$PCl_5\ (g) \leftrightarrows PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$$

son 0,809 M, 0,190 M y 0,190 M, respectivamente. Calcule a esa temperatura:
a) Las presiones parciales de las tres especies en el equilibrio.
b) La constante K_p de la reacción.

Solución

a) Calculamos la presión parcial de cada componente sustituyendo su concentración molar en la ecuación de los gases ideales:

$$P_{PCl_5} = \frac{n_{PCl_5} \cdot R \cdot T}{V} = c_{PCl_5} \cdot R \cdot T = 0'809 \frac{mol}{L} \cdot 0'082 \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol} \cdot 523K = 34'7\ atm$$

$$P_{PCl_3} = \frac{n_{PCl_3} \cdot R \cdot T}{V} = c_{PCl_3} \cdot R \cdot T = 0'190 \frac{mol}{L} \cdot 0'082 \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol} \cdot 523K = 8'15\ atm$$

$$P_{Cl_2} = \frac{n_{Cl_2} \cdot R \cdot T}{V} = c_{Cl_2} \cdot R \cdot T = 0'190 \frac{mol}{L} \cdot 0'082 \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol} \cdot 523K = 8'15\ atm$$

b) Escribimos la expresión de Kp y sustituimos:

$$K_P = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{8'15\ atm \cdot 8'15\ atm}{34'7\ atm} = 1'91$$

Problema 4

En un recipiente de 1 L y a una temperatura de 800°C, se alcanza el siguiente equilibrio: $CH_4(g) + H_2O(g) \leftrightarrows CO(g) + 3H_2(g)$

Calcule:

a) Los datos que faltan en la tabla.

	CH_4	H_2O	CO	H_2
moles iniciales	2´00	0´50		0´73
variación en los moles hasta el equilibrio		– 0´40		
moles en el equilibrio			0´40	

b) La constante de equilibrio K_p.

Dato. R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) Por cada mol de agua que reacciona, lo hace un mol de metano y se forman un mol de monóxido de carbono y tres moles de hidrógeno. Como reaccionan 0'4 moles de agua, lo harán con 0'4 moles de metano y se formarán 0'4 moles de CO y 1'2 moles de hidrógeno:

variación moles CH_4 = – 0´40 mol
variación moles CO = + 0´40 mol
variación moles H_2 = + 3·0´40 = 1´20 mol

Inicialmente no hay nada de CO, ya que los 0,4 moles de CO en el equilibrio son los que se forman durante la reacción:

moles iniciales CO = 0 mol

Los moles de cada especie en el equilibrio se obtienen a partir de los moles iniciales y la variación que se produce en estos hasta alcanzar el equilibrio:

$$n_{CH_4}(eq) = 2'00\ mol - 0'40\ mol = 1'60\ mol\ CH_4$$

$$n_{H_2O}(eq) = 0'50\ mol - 0'40\ mol\ =\ 0'10\ mol\ H_2O$$
$$n_{H_2}(eq) = 0'73\ mol\ +\ 1'20\ mol\ =\ 1'93\ mol\ H_2$$

b) Kp se puede calcular sustituyendo en su expresión matemática las presiones parciales en el equilibrio; o bien, a partir de la relación entre Kp y Kc.

1º procedimiento:

Calculamos las presiones parciales en el equilibrio:

$$P_{CO} = \frac{n_{CO} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'40\ mol \cdot 0'082\ \frac{atm\cdot L}{K\cdot mol} \cdot 1073\ K}{1\ L} = 35\ atm$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1'93\ mol \cdot 0'082\ \frac{atm\cdot L}{K\cdot mol} \cdot 1073\ K}{1\ L} = 170\ atm$$

$$P_{CH_4} = \frac{n_{CH_4} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1'60\ mol \cdot 0'082\ \frac{atm\cdot L}{K\cdot mol} \cdot 1073\ K}{1\ L} = 140\ atm$$

$$P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'10\ mol \cdot 0'082\ \frac{atm\cdot L}{K\cdot mol} \cdot 1073\ K}{1\ L} = 8'8\ atm$$

Sustituimos en la expresión matemática de Kp:

$$K_P = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = \frac{35\ atm \cdot (170\ atm)^3}{140\ atm \cdot 8'8\ atm} = 1'4 \cdot 10^5$$

2º procedimiento:

Calculamos Kc:

$$K_C = \frac{[CO] \cdot [H_2]^3}{[CH_4] \cdot [H_2O]} = \frac{\left(\frac{0'40\ mol}{1\ L}\right) \cdot \left(\frac{1'93\ mol}{1\ L}\right)^3}{\left(\frac{1'60\ mol}{1\ L}\right) \cdot \left(\frac{0'10\ mol}{1\ L}\right)} = 18$$

Hallamos Kp teniendo en cuenta que $\Delta n = 3 + 1 - 1 - 1 = 2$:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = 18 \cdot (0'082 \cdot 1073)^2 = 1'4 \cdot 10^5$$

Problema 5

En un matraz de un litro de capacidad se introducen 0´387 moles de nitrógeno y 0´642 moles de hidrógeno, se calienta a 800 K y se establece el equilibrio:

$$N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \leftrightarrows 2\ NH_3\ (g)$$

Encontrándose que se han formado 0,060 moles de amoniaco. Calcule:
a) La composición de la mezcla gaseosa en equilibrio.
b) K_c y K_p a la citada temperatura.
Dato. R = 0´082 atm ·L ·K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) De la estequiometría de la reacción se deduce que por cada mol de N_2 que reacciona, lo hacen tres moles de H_2 para formar dos moles de NH_3. Como se han formado 0´060 moles de NH_3, habrán reaccionado:

$$\text{moles } N_2 \text{ que reaccionan } = 0'060 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } N_2}{2 \text{ mol } NH_3} = 0'030 \text{ mol } N_2$$
$$\text{moles } H_2 \text{ que reaccionan } = 0'060 \text{ mol } NH_3 \cdot \frac{3 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol } NH_3} = 0'090 \text{ mol } H_2$$

Los moles en el equilibrio de N_2 e H_2 se obtiene restando a los moles iniciales los que han reaccionado:

$$n_{N_2}(eq) = 0'387 \text{ mol} - 0'030 \text{ mol} = 0'36 \text{ mol } N_2$$
$$n_{H_2}(eq) = 0'642 \text{ mol} - 0'090 \text{ mol} = 0'55 \text{ mol } H_2$$

b) Sustituyendo en la expresión de Kc:

$$K_C = \frac{[NH_3]_{eq}^2}{[N_2]_{eq} \cdot [H_2]_{eq}^3} = \frac{\left(\frac{0'06 \text{ mol}}{1 L}\right)^2}{\left(\frac{0'36 \text{ mol}}{1 L}\right) \cdot \left(\frac{0'55 \text{ mol}}{1 L}\right)^3} = 0'060$$

Para calcular Kp utilizamos la expresión que la relaciona con Kc, teniendo en cuenta que $\Delta n = 2 - 1 - 3 = -2$:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = 0'060 \cdot (0'082 \cdot 800)^{-2} = 1'39 \cdot 10^{-5}$$

Problema 6

En un recipiente de 5 litros se introducen 1´84 moles de nitrógeno y 1´02 moles de oxígeno. Se calienta el recipiente hasta 2000ºC, estableciéndose el equilibrio:

$$N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2\ NO(g)$$

En estas condiciones, reacciona el 3% del nitrógeno existente. Calcule:
a) El valor de Kc a dicha temperatura.
b) La presión total en el recipiente, una vez alcanzado el equilibrio.
Dato. R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) Hallamos los moles N_2 y de O_2 que reaccionan, y los moles de NO que se forman:

$$\text{moles de } N_2 \text{ que reaccionan } = 1'84\ mol \cdot \frac{3}{100} = 0'055\ mol\ N_2$$

$$\text{moles de } O_2 \text{ que reaccionan } = 0'055\ mol\ N_2 \cdot \frac{1\ mol\ O_2}{1\ mol\ N_2} = 0'055\ mol\ N_2$$

$$\text{moles de NO que se forman } = 0'055\ mol\ N_2 \cdot \frac{2\ mol\ NO}{1\ mol\ N_2} = 0'110\ mol\ NO$$

Los moles en el equilibrio se calculan a partir de los moles iniciales y de la variación producida en los mismos:

$$n_{N_2}(eq) = 1'84\ mol - 0'055\ mol = 1'79\ mol\ N_2$$
$$n_{O_2}(eq) = 1'02\ mol - 0'055\ mol = 0'097\ mol\ O_2$$
$$n_{NO}(eq) = 0 + 0'110\ mol = 0'110\ mol\ NO$$

Sustituimos en la expresión de Kc:

$$K_C = \frac{[NO]^2_{eq}}{[N_2]_{eq} \cdot [O_2]_{eq}} = \frac{\left(\frac{0'11\ mol}{5\ L}\right)^2}{\left(\frac{1'79\ mol}{5\ L}\right) \cdot \left(\frac{0'097\ mol}{5\ L}\right)} = 0'070$$

b) Calculamos la presión total sustituyendo en la ecuación de los gases ideales los moles totales en el equilibrio:

$$\textit{moles totales} = n_T = 1'79 + 0'097 + 0'110 = 2'00 \textit{ mol}$$

$$P_T = \frac{n_T \cdot R \cdot T}{V} = \frac{2'00 \textit{ mol} \cdot 0'082 \textit{ atm}\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} \cdot (2000+273) \textit{ K}}{5 \textit{ L}} = 74'6 \textit{ atm}$$

Problema 7

En un recipiente de 10 litros se introducen 2 moles de compuesto A y 1 mol del compuesto B. Se calienta a 300 ºC y se establece el siguiente equilibrio:

$$A(g) + 3B(g) \leftrightarrows 2C(g)$$

Sabiendo que cuando se alcanza el equilibrio el número de moles de B es igual al de C. Calcule:

a) Las concentraciones de cada componente en el equilibrio.

b) El valor de las constantes de equilibrio K_C y K_P a esa temperatura.

Dato. R= 0'082 $atm\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$.

Solución

a) Escribimos la ecuación química ajustada e indicamos los moles iniciales, su variación hasta alcanzar el equilibrio (determinada por los coeficientes estequiométricos) y los moles en el equilibrio para cada una de las especies químicas que intervienen.

Como cada mol de A reacciona con 3 moles de B para formar 2 moles de C, si suponemos que reaccionan "x" moles de A, lo harán con "3x" moles de B para formar "2x" moles de C:

	A(g)	+	3B(g)	$\leftrightarrows$	2C(g)
moles iniciales	2		1		0
variación	$-x$		$-3x$		$+2x$
moles equilibrio	$2-x$		$1-3x$		$2x$

El enunciado indica que, en el equilibrio, los moles de B son iguales a los de C, por tanto:

$$\textit{moles B} = \textit{moles C} \quad ; \quad 1-3x = 2x \quad \Rightarrow \quad x = \frac{1}{5} = 0'2$$

Sustituimos para hallar las concentraciones de cada componente en el equilibrio:

$$[C]_{eq} = [B]_{eq} = \frac{2x \textit{ mol}}{10 \textit{ L}} = \frac{2 \cdot 0'2 \textit{ mol}}{10 \textit{ L}} = 0'04 \textit{ M}$$

$$[A]_{eq} = \frac{(2-x)\ mol}{10\ L} = \frac{(2-0'2)\ mol}{10\ L} = 0'18\ M$$

b) Escribimos la expresión de la constante de equilibrio Kc y sustituimos:

$$K_C = \frac{[C]^2_{eq}}{[A]_{eq}\cdot[B]^3_{eq}} = \frac{(0'04\ M)^2}{(0'18\ M)\cdot(0'04\ M)^3} = 1'4\cdot10^2$$

Calculamos Kp a partir de Kc teniendo en cuenta que $\Delta n = 2 - 1 - 3 = -2$:

$$K_P = K_C\cdot(RT)^{\Delta n} = 1'4\cdot10^2\cdot(0'082\cdot573)^{-2} = 0'063$$

Problema 8

Se introduce una mezcla de 0´50 moles de H_2 Y 0´50 moles de I_2 en un recipiente de 1 litro y se calienta a la temperatura de 430 ºC. Calcule:

a) Las concentraciones de H_2, I_2 y HI en el equilibrio, sabiendo que, a esa temperatura, la constante de equilibrio Kc es 54,3 para la reacción:

$$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrows 2HI(g)$$

b) El valor de la constante K_p a la misma temperatura.

Dato. R= 0,082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) Escribimos la ecuación química ajustada e indicamos los moles iniciales, su variación hasta alcanzar el equilibrio y los moles en el equilibrio:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\leftrightarrows$	$2HI(g)$
moles iniciales	*0´50*		*0´50*		*0*
variación	$-x$		$-x$		*+2x*
moles equilibrio	*0´50 − x*		*0´50 − x*		*2x*

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_C = \frac{[HI]^2_{eq}}{[H_2]_{eq}\cdot[I_2]_{eq}} = \frac{\left(\frac{2x\ mol}{1\ L}\right)^2}{\frac{(0'50-x)mol}{1\ L}\cdot\frac{(0'50-x)mol}{1\ L}} = \frac{(2x)^2}{(0'50-x)^2} = 54'3$$

de donde:

$$\frac{2x}{0'50 - x} = \sqrt{54'3} \Rightarrow x = 0'39 \; moles$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = \frac{(0'50 - 0'39) \; mol}{1 \; L} = 0'11 \; M$$

$$[HI]_{eq} = \frac{2 \cdot 0'39 \; mol}{1 \; L} = 0'78 \; M$$

b) El valor de Kp se calcula a partir de la expresión que lo relaciona con Kc, teniendo en cuenta que $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = 54'3 \cdot (0'082 \cdot 703)^0 = 54'3$$

Cuando en una reacción no se produce una variación en los moles (moléculas) totales de las especies en fase gaseosa, Kp y Kc son iguales.

Problema 9

En una vasija que tiene una capacidad de 3 litros se hace el vacío y se introducen 0,5 gramos de H_2 y 30 gramos de I_2. Se eleva la temperatura a 500ºC, estableciéndose el siguiente equilibrio:

$$I_2 (g) + H_2(g) \leftrightarrows 2 \, HI(g)$$

para el que K_c vale 50. Calcule:
a) Moles de HI que se han formado.
b) Moles de I_2 presentes en el equilibrio.
Datos. Masas atómicas: H = 1; I = 127.

Solución

a) Hallamos los moles iniciales de H_2 *y de* I_2:

$$n_{H_2} = 0'5 \; g \; H_2 \cdot \frac{1 \; mol \; H_2}{2 \; g \; H_2} = 0'25 \; mol \; H_2$$

$$n_{I_2} = 30 \; g \; I_2 \cdot \frac{1 \; mol \; I_2}{254 \; g \; I_2} = 0'12 \; mol \; I_2$$

Expresamos los moles en el equilibrio de cada especie química, en función de los moles iniciales y de su variación hasta alcanzar el equilibrio:

	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	$\leftrightarrows$	$2HI(g)$
moles iniciales	0´25	0´12		0
variación	$-x$	$-x$		$+2x$
moles equilibrio	$0´25-x$	$0´12-x$		$2x$

Sustituimos las concentraciones molares en la expresión de la constante de equilibrio y resolvemos la ecuación de 2º grado correspondiente:

$$K_C = \frac{[HI]^2_{eq}}{[H_2]_{eq}\cdot[I_2]_{eq}} = \frac{(2x/V)^2}{(0´25-x)/V\cdot(0´12-x)/V} = \frac{(2x)^2}{(0´25-x)\cdot(0´12-x)} = 50$$

Las soluciones de la ecuación son x_1=0´11 y x_2=0´29.
La segunda solución no tiene sentido, pues no pueden reaccionar más moles de los que hay inicialmente.

Sustituimos:

moles HI formados = 2·x = 2·0´11 = 0´22 mol HI

b) moles de I_2 equilibrio = 0´12 $-x$ = 0´12$-$ 0´11 = 0´01 mol I_2

Problema 10

En un recipiente de 10 L se hacen reaccionar, a 450ºC, 0'75 moles de H_2 y 0'75 moles de I_2, según la ecuación:

$$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrows 2\,HI(g)$$

Sabiendo que a esa temperatura K_c = 50, calcule en el equilibrio:
a) El número de moles de H_2, I_2 y de HI.
b) La presión total en el recipiente y el valor de K_p.
Dato. R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) Indicamos los moles en el equilibrio en función de los moles iniciales y su variación hasta el equilibrio:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\leftrightarrows$	$2HI(g)$
moles iniciales	*0´75*		*0´75*		*0*
variación	$-x$		$-x$		$+2x$
moles equilibrio	$0´75-x$		$0´75-x$		$2x$

Sustituimos en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_C = \frac{[HI]^2_{eq}}{[H_2]_{eq}\cdot[I_2]_{eq}} = \frac{\left(\frac{2x\ mol}{10\ L}\right)^2}{\frac{(0´75-x)\ mol}{10\ L}\cdot\frac{(0´75-x)\ mol}{10\ L}} = \frac{(2x)^2}{(0´75-x)^2} = 50$$

de donde: $$\frac{2x}{0´75-x} = \sqrt{50} \quad \Rightarrow \quad x = 0´58\ mol$$

Los moles en el equilibrio son:

moles H_2 = *moles* I_2 = *0´75 − 0´58 = 0´17 mol*

moles HI = 2·0´58 = 1´16 mol

b) *la presión total en el recipiente se calcula aplicando la ecuación de los gases ideales al total de moles en el equilibrio:*

n_T = *0´17 + 0´17 + 1´16 = 1´5 moles*

$$P_T = \frac{n_T\cdot R\cdot T}{V} = \frac{1´5\ mol\cdot 0´082\ atm\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot(450+273)K}{10\ L} = 8´9\ atm$$

la constante Kp se calcula a partir de:

$$K_P = K_C\cdot(RT)^{\Delta n}$$

como $\Delta n = 2-1-1 = 0$, *Kp y Kc son iguales:* $K_P = 50$

Problema 11

En un recipiente de 1L, a 2000 K, se introducen $6´1\cdot10^{-3}$ moles de CO_2 y una cierta cantidad de H_2, produciéndose la reacción:

$H_2(g) + CO_2(g) \leftrightarrows H_2O(g) + CO(g)$

Si cuando se alcanza el equilibrio, la presión total es de 6 atm, calcule:

a) Los moles iniciales de H_2.
b) Los moles en el equilibrio de todas las especies químicas presentes.

Datos. R= 0'082 atm· L· K^{-1} ·mol^{-1}; K_c = 4,4.

Solución

a) Planteamos el problema indicando con la incógnita "n" los moles iniciales de H_2 y con la incógnita "x" la variación en el número de moles hasta alcanzar el equilibrio:

	$H_2(g)$	+	$CO_2(g)$	⇆	$H_2O(g)$	+	$CO(g)$
moles iniciales	n		$6'1.10^{-3}$		0		0
variación	$-x$		$-x$		$+x$		$+x$
moles equilibrio	$n-x$		$6'1.10^{-3}-x$		x		x

Para hallar los moles iniciales de H_2, sustituimos en la ecuación de los gases ideales la presión total y los moles totales en el equilibrio:

$$n_T = n - x + 6'1.10^{-3} - x + x + x = n + 6'1.10^{-3}$$

$$6\ atm \cdot 1\ L = \left(n + 6'1\cdot 10^{-3}\right)\ moles \cdot 0'082\ \frac{atm\cdot L}{K\cdot mol}\cdot 2000K$$

Resolvemos la ecuación y obtenemos:

$$n = 0'030\ mol\ de\ H_2$$

b) Para calcular los moles en el equilibrio necesitamos hallar el valor de "x". Como conocemos el valor de Kc, utilizaremos la expresión:

$$K_C = \frac{[H_2O]_{eq}\cdot[CO]_{eq}}{[H_2]_{eq}\cdot[CO_2]_{eq}} = \frac{\frac{x\ mol}{1\ L}\cdot\frac{x\ mol}{1\ L}}{\frac{(0'030-x)mol}{1\ L}\cdot\frac{(6'1\cdot 10^{-3}-x)mol}{1\ L}} = 4'4$$

Se resuelve la ecuación de 2º grado y se obtiene que $x=5'7\cdot 10^{-3}$ (la otra solución no tiene sentido).

Los moles en el equilibrio son:

$$n_{H_2}(eq) = 0'030\ mol - 5'7\cdot 10^{-3} mol = 0'024\ mol\ H_2$$

$$n_{CO_2}(eq) = 6'1 \cdot 10^{-3}\,mol - 5'7 \cdot 10^{-3}\,mol \;= 4'0 \cdot 10^{-4}\,mol\ CO_2$$
$$n_{CO}(eq) = \; n_{H_2O}(eq) = 5'7 \cdot 10^{-3}\,mol$$

Problema 12

En un matraz de un litro, a 440ºC, se introducen 0,03 moles de yoduro de hidrógeno y se cierra, estableciéndose el equilibrio:

$$2\ HI(g) \rightleftharpoons I_2\ (g) + H_2\ (g)$$

En estas condiciones, la fracción molar del HI en la mezcla es 0,80. Calcule:

a) Las concentraciones de cada gas y K_c

b) La presión parcial de cada gas y K_p

Datos. Masas atómicas: H = l; I = 127.

Solución

a) Escribimos la ecuación química e indicamos los moles en el equilibrio en función de los moles de HI que reaccionan:

	$2\ HI(g)$	$\leftrightarrows$	$I_2\ (g)$	+	$H_2\ (g)$
moles iniciales	$0'03$		0		0
variación	$-x$		$+\frac{x}{2}$		$+\frac{x}{2}$
moles equilibrio	$0'03-x$		$0'5x$		$0'5x$

$$moles\ totales\ en\ el\ equilibrio = 0'03 - x + 0'5x + 0'5x = 0'03\ mol$$

Sustituimos en la expresión de la fracción molar de HI y despejamos "x":

$$x_{HI} = \frac{n_{HI}}{n_{HI} + n_{H_2} + n_{I_2}} \quad ; \quad 0'80 = \frac{0'03 - x}{0'03} \quad \Rightarrow \quad x = 6 \cdot 10^{-3}\ mol$$

Hallamos la concentración de cada componente en el equilibrio:

$$[HI]_{eq} = \frac{(0'03 - 6 \cdot 10^{-3})mol}{1\ L} = 0'024M \quad ; \quad [H_2]_{eq} = [I_2]_{eq} = \frac{0'5 \cdot 6 \cdot 10^{-3}mol}{1\ L} = 3 \cdot 10^{-3}\,M$$

Calculamos Kc:

$$K_C = \frac{[H_2]_{eq}\cdot[I_2]_{eq}}{[HI]^2_{eq}} = \frac{3\cdot10^{-3}M\cdot3\cdot10^{-3}M}{(0'024\ M)^2} = 0'016$$

b) Podemos hallar las presiones parciales aplicando la ecuación de los gases ideales a cada componente o a partir de la expresión p_i=x_i.P_T, hallando previamente la presión total:

$$P_T = \frac{n_T\cdot R\cdot T}{V} = \frac{0'03\ mol\cdot0'082\ atm\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot(440+273)K}{1\ L} = 1'75\ atm$$

Como los moles de H_2 y de I_2 en el equilibrio son iguales, también lo serán sus fracciones molares y sus presiones parciales:

$$x_{HI} + x_{H_2} + x_{I_2} = 1 \quad ; \quad 0'80 + 2\cdot x_{H_2} = 1 \quad \Rightarrow\ x_{H_2} = x_{I_2} = 0'10$$

Sustituimos:

$$P_{HI} = x_{HI}\cdot P_T = 0'80\cdot1'75 = 1'40\ atm \quad ; \quad P_{H_2} = P_{I_2} = x_{H_2}\cdot P_T = 0'1\cdot1'75 = 0'18\ atm$$

Hallamos Kp sustituyendo en la expresión:

$$K_P = \frac{P_{I_2}\cdot P_{H_2}}{P^2_{HI}} = \frac{0'18\ atm\cdot0'18\ atm}{(1'40\ atm)^2} = 0'017$$

También: $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$; como $\Delta n = 0$; $K_p = K_c = 0'017$

Problema 13

Se añade un número igual de moles de CO y H_2O a un recipiente cerrado de 5 L que se encuentra a 327º C, estableciéndose el siguiente equilibrio:

$$CO\ (g)\ +\ H_2O\ \leftrightarrows\ CO_2\ (g)\ +\ H_2\ (g)$$

Una vez alcanzado éste, se encuentra que la concentración de CO_2 es 4´6 M y el valor de K_c es 302.

a) ¿Cuáles son las concentraciones de CO, H_2 y H_2O en el equilibrio?

b) Calcule la presión total del sistema en el equilibrio.

Dato. R = 0’082 atm·L· K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) Como los moles iniciales de CO y H_2O son iguales, los designamos con la misma incógnita "n":

	$CO(g)$	+	$H_2O(g)$	$\leftrightarrows$	$CO_2(g)$	+	$H_2(g)$
moles iniciales	n		n		0		0
Variación	$-x$		$-x$		$+x$		$+x$
moles equilibrio	$n - x$		$n - x$		x		x

A partir del valor de la concentración en equilibrio de CO_2, calculamos "x":

$$[CO_2]_{eq.} = \frac{x\ mol\ CO_2}{5\ L} = 4'6M \quad \Rightarrow \quad x = 23$$

Sustituimos los datos conocidos en la expresión de la constante de equilibrio y hallamos "n":

$$K_C = \frac{[CO_2]_{eq}\cdot[H_2]_{eq}}{[CO]_{eq}\cdot[H_2O]_{eq}} = \frac{\left(\frac{23\ mol}{5\ L}\right)\cdot\left(\frac{23\ mol}{5\ L}\right)}{\frac{(n-23)mol}{5\ L}\cdot\frac{(n-23)mol}{5\ L}} = 302$$

de donde:

$$\frac{23}{n-23} = \sqrt{302} \quad \Rightarrow \quad n = 24'3$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[CO_2]_{eq} = [H_2]_{eq} = \frac{23\ mol}{5\ L} = 4'6\ M$$

$$[CO]_{eq} = [H_2O]_{eq} = \frac{(24'3-23)\ mol}{5\ L} = 0'26\ M$$

b) La presión total del sistema en el equilibrio la obtenemos sustituyendo los moles totales en la ecuación de los gases ideales:

$$n_T = n - x + n - x + x + x = 2n = 2\times 24'3 = 48'6\ moles$$

$$P_T = \frac{n_T\cdot R\cdot T}{V} = \frac{48'6\ moles\cdot 0'082\ atm\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot(327+273)K}{5\ L} = 4'8\cdot 10^2\ atm$$

Problema 14

Para el siguiente equilibrio:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

el valor de la constante Kc, a 360ºC, es 0´58. En un recipiente de 25 litros se introducen 2´0 moles de PCl_3, 1´5 moles de Cl_2 y 0´15 moles de PCl_5 y se calienta hasta 360ºC. Calcule:
a) Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.
b) Las presiones parciales de cada una de las especies en equilibrio.
Dato. R = 0'082 atm·L· K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) Sustituimos las concentraciones molares en la expresión del cociente de reacción para ver si el sistema está en equilibrio:

$$Q = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{2'0\ mol}{25\ L} \cdot \frac{1'5\ mol}{25\ L}}{\frac{0'15\ mol}{25\ L}} = 0'80$$

El sistema no está en equilibrio pues Q>Kc. La reacción tiene lugar hacia la izquierda, aumentando así la concentración de PCl_5 y disminuyendo las concentraciones de PCl_3 y Cl_2, hasta que el cociente de reacción se haga igual a Kc cuando se alcance el equilibrio:

	$PCl_5(g)$	$\leftrightarrows$	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
moles iniciales	0´15		2´0		1´5
variación	+x		−x		−x
moles equilibrio	0´15+x		2´0−x		1´5−x

Sustituimos en la expresión de Kc:

$$K_c = \frac{[PCl_3]_{eq}[Cl_2]_{eq}}{[PCl_5]_{eq}} = \frac{\frac{(2'0-x)\ mol}{25\ L} \cdot \frac{(1'5-x)\ mol}{25\ L}}{\frac{(0'15+x)\ mol}{25\ L}} = 0'58$$

Simplificamos y obtenemos:

$$x^2\text{-}18x+0'825=0$$

La única solución con sentido es:

$$x=0´046$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[PCl_5]_{eq} = \frac{(0´15+0´046)\ mol}{25\ L} = \frac{0´196\ mol}{25\ L} = 7´8\cdot 10^{-3}\ M$$

$$[PCl_3]_{eq} = \frac{(2´0-0´046)\ mol}{25\ L} = \frac{1´95\ mol}{25\ L} = 0´078\ M$$

$$[Cl_2]_{eq} = \frac{(1´5-0´046)\ mol}{25\ L} = \frac{1´45\ mol}{25\ L} = 0´058\ M$$

b) Podemos calcular la presión parcial de cada componente aplicando la ecuación de los gases ideales ($P_i\cdot V=n_i\cdot R\cdot T$):

$$P_{PCl_5} = \frac{n_{PCl_5}\cdot R\cdot T}{V} = \frac{0´196\ mol\cdot 0´082\ \frac{atm\cdot L}{K\cdot mol}\cdot(360+273)K}{25\ L} = 0´41\ atm$$

$$P_{PCl_3} = \frac{n_{PCl_3}\cdot R\cdot T}{V} = \frac{1´95\ moles\cdot 0´082\ \frac{atm\cdot L}{K\cdot mol}\cdot(360+273)K}{25\ L} = 4´1\ atm$$

$$P_{Cl_2} = \frac{n_{Cl_2}\cdot R\cdot T}{V} = \frac{1´45\ mol\cdot 0´082\ \frac{atm\cdot L}{K\cdot mol}\cdot(360+273)K}{25\ L} = 3´0\ atm$$

Problema 15

A 1200ºC, el valor de la constante Kc es $1´04\cdot 10^{-3}$ para el equilibrio:

$$Br_2(g) \leftrightarrows 2\ Br(g)$$

Si la concentración inicial de bromo molecular es 1 M, calcule:
a) El tanto por ciento de Br_2 que se encuentra disociado.
b) La concentración de bromo atómico en el equilibrio.

Solución

a) Sustituimos las concentraciones de las especies en el equilibrio en la expresión de Kc. Resolvemos la ecuación de 2º grado para hallar la variación en la concentración inicial "x":

	$Br_2(g)$	⇆	$2\ Br(g)$
conc. iniciales	1		0
variación	$-x$		$2x$
conc. equilibrio	$1-x$		$2x$

$$K_C = \frac{[Br]^2_{eq}}{[Br_2]_{eq}} = \frac{(2x)^2}{1-x} = 1'04\cdot 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad x_1 = 0'016 \quad y \quad x_2 = -0'016$$

El segundo resultado no tiene sentido al ser negativo.
El tanto por ciento de disociación será:

$$\alpha\ \% = \frac{x}{c}\cdot 100 = \frac{0'016\ M}{1\ M}\cdot 100 = 1'6\%$$

b) $$[Br]_{eq} = 2\cdot x = 2\cdot 0'016\ M = 0'032\ M$$

Problema 16

En un recipiente de 5 litros se introducen 0,28 moles de N_2O_4 a 50ºC. A esa temperatura, el N_2O_4 se disocia según:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2NO_2(g)$$

Al llegar al equilibrio, la presión total es de 2 atm. Calcule:
a) El grado de disociación del N_2O_4 a esa temperatura.
b) El valor de Kp a 50ºC.
Dato. R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) Para calcular el grado de disociación, necesitamos conocer los moles de N_2O_4 que han reaccionado cuando se alcanza el equilibrio:

	$N_2O_4(g)$	⇆	$2\ NO_2(g)$
moles iniciales	$0'28$		0
variación	$-x$		$2x$
moles equilibrio	$0'28-x$		$2x$

moles totales equilibrio = moles N_2O_4 + moles NO_2 = 0´28 – x + 2x = 0´28 + x

Sustituimos en $P_T.V=n_T.R.T$ y resolvemos:

$$2atm\cdot 5L = (0{'}28 + x)mol\cdot 0{'}082 atm{\cdot}L{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}\cdot(50+273)K$$

de donde: $x = 0{'}098$

El grado de disociación es igual a:

$$\alpha = \frac{x}{n} = \frac{0{'}098\ mol}{0{'}28\ mol} = 0{'}35$$

b) Podemos calcular Kp a partir de las presiones parciales o a partir de Kc teniendo en cuenta que $\Delta n = 2 - 1 = 1$:

$$K_C = \frac{[NO_2]^2_{eq}}{[N_2O_4]_{eq}} = \frac{\left(\frac{2\cdot 0{'}098\ mol}{5\ L}\right)^2}{\frac{(0{'}28 - 0{'}098)mol}{5\ L}} = 0{'}042$$

sustituimos en la expresión que relaciona Kp con Kc:

$$K_P = K_C\cdot(R\cdot T)^{\Delta n} = 0{'}042\cdot(0{'}082\cdot 323)^1 = 1{'}11$$

Problema 17

Para el equilibrio,

$$I_2(g) + H_2(g) \leftrightarrows 2HI(g)$$

la constante de equilibrio K_c es 54'8 a 425ºC. Calcule:

a) Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio si se calientan, a la citada temperatura, 0´60 moles de HI y 0´10 moles de H_2 en un recipiente de un litro de capacidad.

b) El porcentaje de disociación del HI.

Solución

a) Como inicialmente no hay I_2, la reacción tiene que tener lugar hacia la izquierda. Si reaccionan "x" moles de HI, se obtienen "0´5x" moles de H_2 y de I_2:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	⇆	$2HI(g)$
moles iniciales	$0'10$		0		$0'60$
variación	$+\frac{x}{2}$		$+\frac{x}{2}$		$-x$
moles equilibrio	$0'10+\frac{x}{2}$		$\frac{x}{2}$		$0'60-x$

Sustituimos en la expresión de Kc:

$$K_C = \frac{[HI]^2_{eq}}{[H_2]_{eq}\cdot[I_2]_{eq}} = \frac{\left(\frac{0'60-x}{1}\right)^2}{\left(\frac{0'10+0'5\cdot x}{1}\right)\cdot\left(\frac{0'5\cdot x}{1}\right)} = 54'8$$

Resolvemos la ecuación de 2º grado y se obtiene una única solución con sentido:

$$x = 0'074$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[H_2]_{eq} = \frac{(0'10+0'5\cdot 0'074)\ mol}{1\ L} = 0'14\ M$$

$$[I_2]_{eq} = \frac{0'5\cdot 0'074\ mol}{1\ L} = 0'037\ M$$

$$[HI]_{eq} = \frac{(0'60-0'074)\ mol}{1\ L} = 0'53\ M$$

b) El porcentaje de disociación es:

$$\alpha\ \% = \frac{x}{n}\cdot 100 = \frac{0'074\ mol}{0'60\ mol}\cdot 100 = 12\%$$

Problema 18

En un recipiente de 2 litros que se encuentra a 25 ºC, se introducen 0'50 gramos de N_2O_4 en estado gaseoso y se produce la reacción:

$$N_2O_4(g) \leftrightarrows 2NO_2(g)$$

Calcule:
a) La presión parcial ejercida por el N_2O_4 en el equilibrio.

b) El grado de disociación del mismo.
Datos. K_P = 0'114 ; Masas atómicas: N = 14; O = 16.

Solución

a) Para calcular la presión parcial, necesitamos conocer los moles de N_2O_4 en el equilibrio. Hallamos los moles iniciales de N_2O_4 y expresamos los moles en el equilibrio en función de los moles que reaccionan "x":

$$moles\ N_2O_4\ inic. = 0'50\ g\ N_2O_4 \cdot \frac{1\ mol\ N_2O_4}{92\ g\ N_2O_4} = 5'4\cdot 10^{-4}\ mol\ N_2O_4$$

	$N_2O_4(g)$	$\leftrightarrows$	$2NO_2(g)$
moles iniciales	$5'4\cdot 10^{-4}$		0
variación	$-x$		$2x$
moles equilibrio	$5'4\cdot 10^{-4} - x$		$2x$

Obtenemos el valor de Kc a partir de Kp, teniendo en cuenta que $\Delta n = 2 - 1 = 1$:

$$K_C = K_P \cdot (R\cdot T)^{-\Delta n} = 0'114\cdot(0'082\cdot 298)^{-1} = 4'7\cdot 10^{-3}$$

$$K_C = \frac{[NO_2]^2_{eq}}{[N_2O_4]_{eq}} = \frac{\left(\frac{2\cdot x}{2}\right)^2}{\frac{5'4\cdot 10^{-4} - x}{2}} = 4'7\cdot 10^{-3}$$

de donde: $x = 4'5\cdot 10^{-4}$

la segunda solución no tiene sentido por ser negativa.
Sustituimos en la ecuación de los gases ideales para calcular la presión parcial de N_2O_4 en el equilibrio:

$$P_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}\cdot R\cdot T}{V} = \frac{(5'4\cdot 10^{-4} - 4'5\cdot 10^{-4})\cdot 0'082\cdot 298}{2} = 1'1\cdot 10^{-3}\ atm$$

b) El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{x}{n} = \frac{4'5\cdot 10^{-4}\ mol}{5'4\cdot 10^{-4}\ mol} = 0'84$$

Problema 19

A la temperatura de 400 ºC y 710 mm de mercurio de presión, el amoníaco se encuentra disociado en un 40% según la ecuación:

$$2\ NH_3\ (g) \leftrightarrows N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g)$$

Calcule:
a) La presión parcial de cada uno de los gases que constituyen la mezcla en equilibrio
b) El valor de las constantes K_p y K_c a esa temperatura.
Dato. R = 0'082 atm ·L· K^{-1} ·mol^{-1} .

Solución

a) Hacemos el planteamiento del equilibrio, teniendo en cuenta que se disocia el 40% de los moles iniciales de NH_3 (0´4n):

	$2\ NH_3(g)$	$\leftrightarrows$	$N_2(g)$	+	$3H_2(g)$
moles iniciales	*n*		*0*		*0*
variación	*– 0´40n*		*+ 0´20n*		*+ 0´60n*
moles equilibrio	*0´60n*		*0´20n*		*0´60n*

moles totales equilibrio = n_T *= 0´60n + 0´20n + 0´60n = 1´40n*

Expresamos la presión total en atmósferas:

$$P_T = \frac{710\ mm\ Hg}{\frac{760\ mm\ Hg}{1\ atm}} = 0'93\ atm$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$P_{NH_3} = x_{NH_3} \cdot P_T = \frac{0'60n}{1'40n} \cdot 0'93\ atm = 0'40\ atm$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P_T = \frac{0'20n}{1'40n} \cdot 0'93\ atm = 0'13\ atm$$

$$P_{H_2} = x_{H_2} \cdot P_T = \frac{0'60n}{1'40n} \cdot 0'93\ atm = 0'40\ atm$$

b) Sustituimos en la expresión de K_p:

$$K_p = \frac{P_{N_2} \cdot P^3_{H_2}}{P^2_{NH_3}} = \frac{0'13\ atm \cdot (0'40\ atm)^3}{(0'40\ atm)^2} = 0'052$$

Hallamos K_c, teniendo en cuenta que Δn = 3 + 1 - 2 = 2:

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} = 0'052 \cdot (0'082 \cdot 673)^{-2} = 1'7 \cdot 10^{-5}$$

Problema 20

Al calentar PCl_5(g) a 250 ºC, en un reactor de 1 litro de capacidad, se descompone según:

$$PCl_5\ (g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Si una vez alcanzado el equilibrio, el grado de disociación es 0,8 y la presión total es 1 atm, calcule:
a) El número de moles de PCl_5 iniciales.
b) La constante K_p a esa temperatura.
Dato: R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) Indicamos los moles en el equilibrio en función de los moles iniciales y del grado de disociación:

$$\alpha = \frac{x}{n} \quad \Rightarrow \quad x = \alpha \cdot n = 0'8 \cdot n$$

	PCl_5 (g)	$\leftrightarrows$	PCl_3 (g)	+	Cl_2(g)
moles iniciales	*n*		*0*		*0*
variación	*− 0´8n*		*+ 0´8n*		*+ 0´8n*
moles equilibrio	*0´2n*		*0´8n*		*0´8n*

moles totales en el equilibrio = 0´2n + 0´8n + 0´8n = 1´8n

Relacionamos los moles totales en el equilibrio con la presión y despejamos los moles iniciales de PCl_5 "n":

$$P_T \cdot V = n_T \cdot R \cdot T \ ; \quad 1 \cdot 1 = 1'8 \cdot n \cdot 0'082 \cdot (250 + 273) \ \Rightarrow \ n = 0'013\ mol\ PCl_5$$

b) Para calcular K_p, tenemos que hallar antes las presiones parciales a partir de cualquiera de las siguientes expresiones:

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \qquad ; \qquad P_i = x_i \cdot P_T$$

Las presiones parciales en el equilibrio son:

$$P_{Cl_2} = P_{PCl_3} = \frac{n_{Cl_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'8 \cdot 0'013\ mol \cdot 0'082\ atm{\cdot}L{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1} \cdot 523K}{1\ L} = 0'45\ atm$$

$$P_{PCl_5} = \frac{n_{PCl_5} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0'2 \cdot 0'013\ mol \cdot 0'082\ atm{\cdot}L{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1} \cdot 523K}{1\ L} = 0'11\ atm$$

Kp a 250ºC será igual a:

$$K_P = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} = \frac{0'45\ atm \cdot 0'45\ atm}{0'11\ atm} = 1'84$$

Problema 21

Para la reacción en equilibrio:

$$SnO_2(s) + 2\ H_2(g) \leftrightarrows Sn(s) + 2\ H_2O(g)$$

a 750ºC, la presión total del sistema es 32,0 mm de Hg y la presión parcial del agua 23,7 mm de Hg. Calcule:

a) El valor de la constante K_p para dicha reacción, a 750ºC.

b) Los moles de vapor de agua y de hidrógeno presentes en el equilibrio, sabiendo que el volumen del reactor es de dos litros.

Dato. R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) *La presión total es la suma de las presiones parciales de las sustancias en estado gaseoso:*

$$P_T = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad ; \quad 32'0\ mm\ Hg = P_{H_2} + 23'7\ mm\ Hg \quad \Rightarrow \quad P_{H_2} = 8'3\ mm\ Hg$$

Sustituimos las presiones parciales expresadas en atmósferas en la expresión de Kp:

$$K_p = \frac{P^2_{H_2O}}{P^2_{H_2}} = \frac{\left(\frac{23'7}{760}\right)^2}{\left(\frac{8'3}{760}\right)^2} = 8'2$$

b) Obtenemos los moles de vapor de agua y de hidrógeno sustituyedo sus presiones parciales en la ecuación de los gases ideales:

$$P_{H_2} \cdot V = n_{H_2} \cdot R \cdot T \quad ; \quad \frac{8'3}{760} \cdot 2 = n_{H_2} \cdot 0'082 \cdot (750 + 273) \quad \Rightarrow \quad n_{H_2} = 2'6 \cdot 10^{-4} \text{mol}$$

$$P_{H_2O} \cdot V = n_{H_2O} \cdot R \cdot T \quad ; \quad \frac{23'7}{760} \cdot 2 = n_{H_2O} \cdot 0'082 \cdot (750 + 273) \quad \Rightarrow \quad n_{H_2O} = 7'4 \cdot 10^{-4} \text{mol}$$

Problema 22

El cloruro de amonio se descompone según la reacción:

$NH_4Cl(s) \leftrightarrows NH_3(g) + HCl(g)$

En un recipiente de 5 litros, en el que previamente se ha hecho el vacío, se introducen 2,5 g de cloruro de amonio y se calientan a 300ºC hasta que se alcanza el equilibrio. El valor de K_p a dicha temperatura es $1,2 \cdot 10^{-3}$.
Calcule:
a) La presión total de la mezcla en equilibrio.
b) La masa de cloruro de amonio sólido que queda en el recipiente.
Datos. R = 0'082 atm·L·K^{-1} ·mol^{-1}. Masas atómicas: H = 1; N = 14; Cl = 35,5

Solución

a) Por cada mol que reaccione de NH_4Cl se obtiene un mol de NH_3 y un mol de HCl. Por tanto, en el equilibrio habrá los mismos moles de NH_3 y HCl, y sus presiones parciales serán iguales:

$$P_{NH_3}(eq) = P_{HCl}(eq)$$

Sustituimos en la expresión de K_p y resolvemos:

$$K_p = P_{NH_3} \cdot P_{HCl} = P^2_{NH_3} \quad ; \quad 1'2 \cdot 10^{-3} = P^2_{NH_3} \quad \Rightarrow \quad P_{NH_3} = P_{HCl} = 0'035 \; atm$$

La presión total de la mezcla es igual a la suma de las presiones parciales de los componentes en estado gaseoso:

$$P_T = P_{NH_3} + P_{HCl} = 0'035\ atm + 0'035\ atm = 0'070\ atm$$

b) Los moles de NH_4Cl que reaccionan coinciden con los moles que se forman de NH_3 y de HCl. Hallamos los moles formados de NH_3 a partir de la ecuación de los gases ideales y calculamos la masa de cloruro de amonio que queda en el recipiente, restando a la masa inicial la que ha reaccionado:

$$P_{NH_3}.V = n_{NH_3} \cdot R \cdot T \quad ; \quad 0'035 \cdot 5 = n_{NH_3} \cdot 0'082 \cdot (300+273) \quad \Rightarrow \quad n_{NH_3} = 0'0037\ mol$$

moles de NH_4Cl que reaccionan = moles de NH_3 que se forman = 0´0037 mol

$$masa\ NH_4Cl\ sin\ reaccionar = 2'5\ g - 0'0037\ mol\ NH_4Cl \cdot \frac{53'5\ g}{1\ mol\ NH_4Cl} = 2'3\ g$$

Problema 23

Para la reacción:

$$CO_2(g) + C(s) \leftrightarrows 2\ CO(g)$$

K_p = 10, a la temperatura de 815 ºC. Calcule, en el equilibrio:
a) Las presiones parciales de CO_2 y CO a esa temperatura, cuando la presión total en el reactor es de 2 atm.
b) El número de moles de CO_2 y de CO, si el volumen del reactor es de 3 litros.
Dato. R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}.

Solución

a) Las presiones parciales de CO_2 y CO en el equilibrio están relacionadas a través de la constante de equilibrio K_p y de la presión total:

$$P_T = P_{CO_2} + P_{CO} \quad ; \quad 2\ atm = P_{CO_2} + P_{CO}$$

$$K_p = \frac{P^2_{CO(g)}}{P_{CO_2(g)}} \quad ; \quad 10 = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}}$$

Resolvemos el sistema de ecuaciones y obtenemos una única solución con sentido:

$$P_{CO_2} = 0'3\ atm \quad y \quad P_{CO} = 1'7\ atm$$

b) Hallamos los moles de CO_2 y CO utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$P_{CO_2} \cdot V = n_{CO_2} \cdot R \cdot T \quad ; \quad 0'3 \cdot 3 = n_{CO_2} \cdot 0'082 \cdot (815 + 273) \quad \Rightarrow \quad n_{CO_2} = 0'010 \ mol$$

$$P_{CO} \cdot V = n_{CO} \cdot R \cdot T \quad ; \quad 1'7 \cdot 3 = n_{CO} \cdot 0'082 \cdot (815 + 273) \quad \Rightarrow \quad n_{CO} = 0'057 \ mol$$

Problema 24

Una muestra de 6'53 g de NH_4HS se introduce en un recipiente de 4 L de capacidad, en el que previamente se ha hecho el vacío, y se descompone a 27ºC según la ecuación: $NH_4HS(s) \leftrightarrows NH_3(g) + H_2S(g)$
Una vez establecido el equilibrio la presión total en el interior del recipiente es 0'735 atm. Calcule:
a) Las constantes de equilibrio K_p y K_c.
b) El porcentaje de hidrogenosulfuro de amonio que se ha descompuesto.
Datos. R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}. Masas atómicas: H = 1, N = 14; S = 32.

Solución

a) Para hallar K_p necesitamos conocer las presiones parciales de los componentes en estado gaseoso. La estequiometría de la reacción indica que se obtienen los mismos moles de NH_3 y de H_2S; por tanto, sus presiones parciales serán iguales:

$$P_T = P_{NH_3} + P_{H_2S} \quad ; \quad 0'753 \ atm = 2 \cdot P_{NH_3} \quad \Rightarrow \quad P_{NH_3} = P_{H_2S} = 0'377 \ atm$$

Sustituimos en la expresión de K_p:

$$K_p = P_{NH_3} \cdot P_{H_2S} = 0'377 \cdot 0'377 = 0'142$$

Calculamos Kc teniendo en cuenta que Δn = 1 + 1 – 0 = 2:

$$K_C = K_P \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = 0'142 \cdot (0'082 \cdot 300)^{-2} = 2'3 \cdot 10^{-4}$$

b) Para calcular el porcentaje de NH_4HS que se ha descompuesto, necesitamos conocer los moles iniciales NH_4HS y los que han reaccionado:

$$moles \ iniciales \ NH_4HS \ = \ 6'53 \ g \cdot \frac{1 \ mol \ NH_4HS}{51 \ g} = 0'128 \ mol$$

Los moles de NH_4HS que reaccionan "x" coinciden con los moles que se forman de NH_3 y de H_2S:

$$P_{NH_3} \cdot V = n_{NH_3} \cdot R \cdot T \quad ; \quad 0'377 \cdot 4 = n_{NH_3} \cdot 0'082 \cdot 300 \quad \Rightarrow \quad n_{NH_3} = 0'061 \; mol \; NH_3$$

el porcentaje de NH_4HS que se ha descompuesto será:

$$\alpha \% = \frac{x}{n} \cdot 100 = \frac{0'061}{0'128} \cdot 100 = 47'7\%$$

Problema 25

A 360º C se determina la composición de una mezcla gaseosa que se encuentra en equilibrio en el interior de un matraz de dos litros de capacidad, encontrándose 0,10 moles de H_2, 0,12 moles de I_2 y 0,08 moles de HI. Calcule:
a) K_c y K_p para la reacción:

$$I_2\,(g) + H_2\,(g) \leftrightarrows 2\,HI\,(g)$$

b) La cantidad de hidrógeno que se ha de introducir en el matraz para duplicar el número de moles de HI, manteniéndose constante la temperatura.
Datos. R = 0'082 atm ·L· K^{-1} ·mol^{-1}.

Solución

a) Sustituimos en la expresión de K_c el valor de las concentraciones en el equilibrio:

$$K_c = \frac{[HI]^2_{eq}}{[H_2]_{eq} \cdot [I_2]_{eq}} = \frac{\left(\frac{0'08\;mol}{2\;L}\right)^2}{\left(\frac{0'10\;mol}{2\;L}\right) \cdot \left(\frac{0'12\;mol}{2\;L}\right)} = 0'53$$

como $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$, K_p será igual a K_c: Kp = 0´53

b) Si añadimos H_2, la reacción deja de estar en equilibrio y tiene que evolucionar para alcanzarlo de nuevo. Al aumentar la concentración de H_2 aumenta el denominador del cociente de reacción por lo que se hace menor que la constante de equilibrio K_c ($Q<K_c$). Como la temperatura permanece constante, el valor de K_c no varía, por tanto, el cociente de reacción debe ir aumentado a medida que evoluciona el sistema hasta que se hace igual a K_c, cuando se alcanza de nuevo el equilibrio. Para que Q aumente, debe disminuir la concentración de los reactivos (denominador) y aumentar la concentración de los productos (numerador). La reacción evoluciona hacia la derecha.
Si llamamos "n" a los moles de H_2 que añadimos, los moles iniciales, la variación que se produce y los moles cuando se alcance de nuevo el equilibrio serán:

	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	⇆	$2HI(g)$
moles iniciales	$0'10 + n$	$0'12$		$0'08$
variación	$-x$	$-x$		$+2x$
moles equilibrio	$0'10 + n - x$	$0'12 - x$		$0'08+2x$

Según el enunciado del problema, en el nuevo equilibrio la cantidad de HI se tiene que duplicar:

moles HI equilibrio = 2· moles iniciales HI

de donde:

$$0'08 + 2\cdot x = 2\cdot 0'08 \quad ; \quad x = 0'04$$

Para hallar "n" sustituimos en la expresión de K_c los datos conocidos y resolvemos:

$$K_c = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}\cdot[I_2]_{eq}} = \frac{\left(\frac{0'08+2\cdot 0'04}{2}\right)^2}{\left(\frac{0'10+n-0'04}{2}\right)\cdot\left(\frac{0'12-0'04}{2}\right)} = 0'53$$

La cantidad de H_2 que hay que añadir es:

$$n = 0'54 \text{ mol } H_2$$

El resultado se debe dar en moles, que es la unidad de cantidad de sustancia.

Problema 26

En un recipiente se introduce una cierta cantidad de $SbCl_5$ y se calienta a 182ºC, alcanzando la presión de una atmósfera y estableciéndose el equilibrio:

$$SbCl_5\ (g) \leftrightarrows SbCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$$

Sabiendo que en las condiciones anteriores el $SbCl_5$, se disocia en un 29'2%. Calcule:

a) Las constantes de equilibrio K_p.

b) La presión total necesaria para que, a esa temperatura, el $SbCl_5$ se disocie un 60%.

Datos. R = 0'082 atm ·L· $K^{-1}\cdot mol^{-1}$.

Solución

a) Indicamos los moles en el equilibrio en función de los moles iniciales y del porcentaje de disociación:

$$\alpha\ \% = \frac{x}{n}\cdot 100 \quad\Rightarrow\quad x = \alpha\ \%\cdot\frac{n}{100} = 0'292n$$

	$SbCl_5(g)$	⇆	$SbCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
moles iniciales	*n*		*0*		*0*
variación	*– 0´292n*		*+0´292n*		*+0´292n*
moles equilibrio	*0´708n*		*0´292n*		*0´292n*

moles totales en el equilibrio = 0´708n + 0´292n + 0´292n = 1´292n

Hallamos las fracciones molares de cada componente para poder calcular sus presiones parciales y sustituirlas en la expresión de Kp:

$$x_{SbCl_5} = \frac{n_{SbCl_5}}{n_T} = \frac{0'708n}{1'292n} = 0'548 \quad ; \quad x_{SbCl_3} = x_{Cl_2} = \frac{n_{SbCl_3}}{n_T} = \frac{0'292n}{1'292n} = 0'226$$

$$K_p = \frac{P_{SbCl_3(eq)}\cdot P_{Cl_2(eq)}}{P_{SbCl_5(eq)}} = \frac{x_{SbCl_3}\cdot P_T\cdot x_{Cl_2}\cdot P_T}{x_{SbCl_5}\cdot P_T} = \frac{0'226\cdot 1\cdot 0'226\cdot 1}{0'548\cdot 1} = 0'093$$

b) Planteamos el equilibrio teniendo en cuenta que ahora el porcentaje de disociación es del 60%:

	$SbCl_5(g)$	⇆	$SbCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$
moles iniciales	*n*		*0*		*0*
Variación	*– 0´60n*		*+0´60n*		*+0´60n*
moles equilibrio	*0´40n*		*0´60n*		*0´60n*

moles totales en el equilibrio = 0´40n + 0´60n + 0´60n = 1´60n

Sustituimos en la expresión de K_p las fracciones molares de cada componente y calculamos la p_T:

$$x_{SbCl_5} = \frac{n_{SbCl_5}}{n_T} = \frac{0'40n}{1'60n} = 0'25 \quad ; \quad x_{SbCl_3} = x_{Cl_2} = \frac{n_{SbCl_3}}{n_T} = \frac{0'60n}{1'60n} = 0'38$$

$$K_p = \frac{P_{SbCl_3(eq)}\cdot P_{Cl_2(eq)}}{P_{SbCl_5(eq)}} = \frac{x_{SbCl_3}\cdot P_T\cdot x_{Cl_2}\cdot P_T}{x_{SbCl_5}\cdot P_T} = \frac{0'38\cdot P_T\cdot 0'38\cdot P_T}{0'25\cdot P_T} = 0'093$$

de donde:

$$P_T = 0'16\ atm$$

La presión ha disminuido al aumentar el grado de disociación, pues el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se obtienen más moléculas, es decir, hacia la derecha.

Problema 27

A 50ºC y presión de 1 atm, el N_2O_4 se disocia en un 40% en NO_2, según la reacción:

$$N_2O_4\ (g) \leftrightarrows 2\ NO_2\ (g)$$

Calcule:
a) Las constantes de equilibrio K_p y K_c.
b) El grado de disociación del N_2O_4 a la misma temperatura pero a una presión de 10 atm.
Datos. R = 0'082 atm ·L· K^{-1} ·mol^{-1}

Solución

a) *Expresamos los moles en el equilibrio en función de los moles iniciales y del grado de disociación:*

	$N_2O_4(g)$	$\leftrightarrows$	$2NO_2(g)$
moles iniciales	n		0
variación	$-\alpha\cdot n$		$+2\alpha\cdot n$
moles equilibrio	$n\cdot(1-\alpha)$		$2\alpha\cdot n$

moles totales en el equilibrio: $n_T = n(1-\alpha) + 2\alpha\cdot n = n(1+\alpha)$

Sustituimos en la expresión de K_p las fracciones molares de los componentes en función del grado de disociación:

$$x_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{n_T} = \frac{n\cdot(1-\alpha)}{n\cdot(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad ; \quad x_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{n_T} = \frac{2\alpha n}{n\cdot(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

$$K_p = \frac{P^2_{NO_2(eq)}}{P_{N_2O_4(eq)}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\cdot P_T\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot P_T} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2\cdot P_T}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\cdot P_T$$

Sustituimos α y P_T por sus valores:

$$K_P = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P_T = \frac{4 \cdot 0'4^2}{1-0'4^2} \cdot 1 = 0'76$$

Hallamos K_c teniendo en cuenta que Δn = 2 – 1 = 1:

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = 0'76 \cdot (0'082 \cdot 323)^{-1} = 2'9 \cdot 10^{-2}$$

b) En la expresión de K_p sustituimos el nuevo valor de la presión y despejamos "α":

$$\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P_T = 0'76 \quad ; \quad \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot 10 = 0'76 \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0'14$$

el grado de disociación es 0´14 (porcentaje de disociación = 14%).
La presión ha aumentado y, para contrarrestar dicho aumento, el equilibrio se desplaza en el sentido en el que se obtienen menos moléculas, es decir, hacia la izquierda; por tanto, se disocia una cantidad menor.

Problema 28

Calcule la solubilidad molar a 25º C del Ag_2CO_3 (sólido insoluble), sabiendo que, a esa temperatura, 100 mL de una disolución saturada del mismo produce por evaporación un residuo de 5'46 g.
Datos. Masas atómicas: C = 12; O = 16; Ag = 108.

Solución

El equilibrio de solubilidad es el siguiente:

$$2\ Ag^+ + CO_3^{2-}\ (dis) \xrightarrow{evaporación} Ag_2CO_3\ (s)$$

La masa obtenida, 5'46 g, es el Ag_2CO_3 sólido, el cual se encontraba disuelto en 100 mL de disolución.

Por tanto, la solubilidad es:

s = 5'46 g / 100 mL = 5'46 g / 0'1 L = 54'6 g / L =(54'6 /276) mol /L = 0'198 M, en la que la masa molecular del Ag_2CO_3 es: P_M = 2 ·108 +12 +16·3 = 276 g / mol

Problema 29

Se desea preparar 1 L de disolución saturada de $CaCO_3$ (sólido cristalino blanco insoluble) a una temperatura determinada. Calcule:
a) La solubilidad de la sal.
b) La cantidad mínima necesaria de carbonato de calcio para preparar la disolución saturada.
Datos. K_s ($CaCO_3$) = 4'8 · 10^{-9}. Masas atómicas: C = 12; O = 16; Ca = 40.

Solución

a) La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es

$$CaCO_3\,(s) \leftrightarrows Ca\,CO_3\,(dis) \rightarrow Ca^{2+}\,(dis) + CO_3^{2-}\,(dis)$$
$$\qquad\quad s \qquad\qquad s \qquad\qquad s$$

Del valor del producto de solubilidad en función de la solubilidad tenemos

$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = s \cdot s = s^2$ *y de aqui* $s = K_s^{1/2} = (4'8 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 6'93 \cdot 10^{-5}$ M.

b) Para preparar un litro de disolución saturada de $CaCO_3$ *se necesitan* $6'93 \cdot 10^{-5}$ *moles del compuesto que multiplicados por su masa molecular tendremos el resultado en gramos:* $6'93 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 6'93 \cdot 10^{-3}$ *g = 6'93 mg de* $CaCO_3$ *de compuesto, donde 100 es la masa molecular:*

$$M_M = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100.$$

Problema 30

El cromato de plomo (sólido amarillento insoluble, $PbCrO_4$) tiene una solubilidad en agua de 5'3 · 10^{-7} mol / L, a 25º C. Calcule el producto de solubilidad del compuesto a esa temperatura.

Solución

Se escribe la ecuación del equilibrio de solubilidad del cromato de plomo. Los coeficientes estequiométricos de la misma indican que si se disuelven s mol/L de la sal, se obtiene una disolución saturada de concentración s mol/L de cada uno de los iones:

$$PbCrO_4\,(s) \leftrightarrows PbCrO_4\,(dis) \rightarrow Pb^{2+}\,(dis) + CrO_4^{2-}\,(dis)$$
$$\qquad\quad s \qquad\qquad s \qquad\qquad s$$

De la expresión del producto de solubilidad tenemos:

$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = s \cdot s = s^2 = (5'3 \cdot 10^{-7})^2 = 2'81 \cdot 10^{-13}$

Problema 31

Se sabe que las solubilidades en agua a 25º C del PbI_2 (sólido amarillo insoluble) y Ag_3AsO_4 (sólido blanco insoluble) son respectivamente $1'84 \cdot 10^{-3}$ y $1'39 \cdot 10^{-6}$ M. Calcule:

c) El producto de solubilidad del ioduro de plomo a esa temperatura.
d) El producto de solubilidad del arseniato de plata a esa temperatura.

Solución

a) *La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es*

$$\begin{array}{lclcl} PbI_2\,(s) \leftrightarrows & PbI_2\,(dis) & \rightarrow Pb^{2+}\,(dis) & + 2\ I^-\,(dis) \\ & \mathbf{s} & \mathbf{s} & \mathbf{2 \cdot s} \end{array}$$

Del valor del producto de solubilidad en función de la solubilidad se puede calcular K_s

$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3 = 4 \cdot (1'84 \cdot 10^{-3})^3 = 2'49 \cdot 10^{-8}$

b) La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es

$$\begin{array}{lclcl} Ag_3AsO_4\,(s) \leftrightarrows & Ag_3AsO_4\,(dis) & \rightarrow 3\ Ag^+\,(dis) & + & AsO_4^{3-}\,(dis) \\ & \mathbf{s} & \mathbf{3 \cdot s} & & \mathbf{s} \end{array}$$

El producto de solubilidad en función de la solubilidad

$K_s = [Ag^+]^3 \cdot [AsO_4^{3-}] = (3 \cdot s)^3 \cdot s = 27 \cdot s^4 = 27 \cdot (1'39 \cdot 10^{-6})^4 = 1'01 \cdot 10^{-22}$

Problema 32

Calcule el producto de solubilidad del $MgCO_3$, sabiendo que en 200 mL de una disolución saturada a 25º C se han disuelto 3'2 mg de sal.
Datos. Masas atómicas: C = 12; O = 16; Mg = 24'3.

Solución

Se escribe la ecuación del equilibrio de solubilidad del cromato de plomo. Los coeficientes estequiométricos de la misma indican que si se disuelven s mol/L de la sal, se obtiene una disolución saturada de concentración s mol/L de cada uno de los iones:

$$MgCO_3\ (s) \leftrightarrows MgCO_3\ (dis) \rightarrow Mg^{2+}\ (dis) + CO_3^{2-}\ (dis)$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad s \quad\quad\quad\quad s \quad\quad\quad\quad s$$

De la expresión del producto de solubilidad y del valor de la solubilidad en mol/l, tenemos:

$s = 3'2\ mg\ MgCO_3/200\ mL = 3'2 \cdot 10^{-3}\ g\ MgCO_3\ /0'200\ L = 0'016\ g/L;$
$0'016/84'3 = 1'9 \cdot 10^{-4}\ M$ $\quad (M_M\ MgCO_3 = 84'3)$

$K_s = [Mg^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = s \cdot s = s^2 = (1'90 \cdot 10^{-4})^2 = 3'61 \cdot 10^{-8}$

Problema 33

La solubilidad del hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, en agua es de 9’6 mg / L a 25ºC. Calcule:
a) El producto de solubilidad de este hidróxido insoluble a esa temperatura.
b) La solubilidad a 25º C, en una disolución 0’1 M de $Mg(NO_3)_2$.
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Mg = 24’3.

Solución

El hidróxido presenta en disolución acuosa el siguiente equilibrio:

$$Mg(OH)_2\ (s) \leftrightarrows Mg(OH)_2\ (dis) \rightarrow Mg^{2+}\ (dis) + 2\ OH^-\ (dis)$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad s \quad\quad\quad\quad s \quad\quad\quad\quad 2 \cdot s$$

a) $K_s\ (Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = s \cdot (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3$. *El valor de s en unidades molares se obtiene de las siguientes relaciones:*

$s = 9'6\ mg\ de\ Mg(OH)_2\ /\ L = (9'6\ /\ 1000 \cdot 82'6)\ mol\ /L = 1'16 \cdot 10^{-4}\ M$ *y sustituyendo en la expresión anterior llegamos a*

$K_s\ (Mg(OH)_2) = 4 \cdot s^3 = 4 \cdot (1'16 \cdot 10^{-4})^3 = 6'24 \cdot 10^{-12}$

b) *El* $Mg(NO_3)_2$ *en disolución acuosa esta totalmente disociado, según*

$$Mg(NO_3)_2 \rightarrow Mg^{2+}\ (dis) + 2\ NO_3^-\ (dis)$$
$$\mathbf{0'1\ M \qquad 0'1\ M \qquad 2\cdot 0'1M}$$

Por consiguiente, en presencia del ion común Mg^{2+} la solubilidad del compuesto insoluble $Mg(OH)_2$ disminuye, tal como se deduce del equilibrio de solubilidad:

$$Mg(OH)_2\,(s) \leftrightarrows Mg(OH)_2\,(dis) \rightarrow Mg^{2+}\ (dis) + 2\ OH^-\ (dis)$$
$$\mathbf{s \qquad s + 0'1 \cong 0'1 \qquad 2\cdot s}$$

Por tanto, de la expression $K_s\ (Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 0'1 \cdot (2\cdot s)^2$ tenemos el valor de s

$s = (K_s / 4 \cdot 0'1)^{1/2} = (6'24 \cdot 10^{-12}/4 \cdot 0'1)^{1/2} = (1'56 \cdot 10^{-11})^{1/2} = 3'95 \cdot 10^{-6}$ M.

Problema 34

Calcule la concentración de iones Pb^{2+} en las siguientes condiciones:

a) En una disolución saturada de cloruro de plomo en agua
b) En una disolución saturada de cloruro de plomo en presencia de cloruro a una concentración de 0'02 M.

Dato: $K_s(PbCl_2) = 1'6 \cdot 10^{-5}$

Solución

a) La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es

$$PbCl_2\,(s) \leftrightarrows PbCl_2\ (dis) \rightarrow Pb^{2+}\ (dis) + 2\ Cl^-\ (dis)$$
$$\mathbf{s \qquad s \qquad 2\cdot s}$$

Del valor del producto de solubilidad en función de la solubilidad tenemos

$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = s \cdot (2\cdot s)^2 = 4 \cdot s^3$;
$s = (K_s/4)^{1/3} = (1'6\cdot 10^{-5}/4)^{1/3} = 0'016$ M.

b) La ecuación del equilibrio de solubilidad en presencia de cloruro es

$$PbCl_2\,(s) \leftrightarrows PbCl_2\ (dis) \rightarrow Pb^{2+}\ (dis) + 2\ Cl^-\ (dis)$$
$$\mathbf{s' \qquad s' \qquad 2\cdot s' + 0'02}$$

$\mathbf{Ks = s'\cdot(2s' + 0'02)^2}$*; en este caso, dado que el valor de s es semejante a 0'02, no se puede despreciar 2s' frente a 0'02. Al desarrollar la expresión da una ecuación de tercer grado, la que una vez resuelta da como valor de s' = 0'010 M.*

Problema 35

La solubilidad del CaF_2 es de 86 mg / L a 25º C. Calcule:
a) La concentración de Ca^{2+} y F^- en una disolución saturada de dicha sal.
b) El producto de solubilidad de la sal a esa temperatura.
Datos. Masas atómicas: F = 19; Ca = 40.

Solución

La ecuación del equilibrio de solubilidad es

$$CaF_2\,(s) \leftrightarrows CaF_2\,(dis) \rightarrow Ca^{2+}\,(dis) + 2\ F^-\,(dis)$$
$$s \qquad\qquad s \qquad\qquad 2\cdot s$$

Por otro lado, la solubilidad expresada en mol /L es

$s = 86\ mg\ CaF_2 / L = (86\cdot10^{-3} / 78)\ mol / L = 1'1 \cdot 10^{-3}\ M$,
donde 78 es la masa molecular del CaF_2

a) $[Ca^{2+}] = s = 1'1 \cdot 10^{-3}\ M$ y $[F^-] = 2 \cdot s = 2 \cdot 1'1 \cdot 10^{-3} = 2'2 \cdot 10^{-3}\ M$

b) $K_s\,(CaF_2) = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = s \cdot (2\cdot s)^2 = 4 \cdot s^3 = 4 \cdot (1'1\cdot10^{-3})^3 = 5'32 \cdot 10^{-9}$

Problema 36

El producto de solubilidad del cromato de plata (sólido amarillo-rojizo insoluble, Ag_2CrO_4), a una temperatura dada es $1'1 \cdot 10^{-12}$. Calcule:
a) La molaridad de una disolución saturada de dicha sal a esa temperatura.
b) La solubilidad del cromato de plata en mg/L.
Datos. Masas atómicas: O = 16; Cr = 52; Ag = 108.

Solución

El equilibrio de solubilidad del Ag_2CrO_4 *viene dado por la expresión:*

$$Ag_2CrO_4\ (s) \leftrightarrows Ag_2CrO_4\ (dis) \rightarrow 2\ Ag^+\ (dis) + CrO_4^{2-}$$
$$s \qquad\qquad 2\cdot s \qquad\qquad s$$

a) *La molaridad de la disolución saturada es la solubilidad del sólido insoluble. Por tanto, del producto de solubilidad en función de la solubilidad llegamos a*

$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2\cdot s)^2\cdot s = 4\,s^3$;
$s = (K_s / 4)^{1/3} = (1'1\cdot 10^{-12}/4)^{1/3} = 6'5 \cdot 10^{-5}$ M.

b) La masa molecular del Ag_2CrO_4 es $M_M = 108 \cdot 2 + 52 + 16 \cdot 4 = 332$ g / mol; puesto que $s = 6'5 \cdot 10^{-5}$ M $= 6'5 \cdot 10^{-5}$ mol / L = ($6'5 \cdot 10^{-5}$ mol ·332 g/mol)/L = 0'0216 g / L = 21'6 mg / L.

Problema 37

Se disuelve $Co(OH)_2$ en agua hasta obtener una disolución saturada a una temperatura dada. Se conoce que la concentración de iones OH^- es $3\cdot 10^{-5}$ M. Calcule:

a) La concentración de iones Co^{2+} de esta disolución.
b) El valor de la constante del producto de solubilidad del compuesto poco soluble a esa temperatura.

Solución

El equilibrio de solubilidad del $Co(OH)_2$ viene dado por la expresión:

$$Co(OH)_2\ (s) \leftrightarrows \underset{s}{Co(OH)_2\ (dis)} \rightarrow \underset{s}{Co^{2+}\ (dis)} + \underset{2\cdot s}{2\ OH^-}$$

a) La concentración de iones Co^{2+} resulta ser la mitad de la concentración de iones OH^-, puesto que, $[OH^-] = 2 \cdot s = 2 \cdot [Co^{2+}] = 3 \cdot 10^{-5}$, con lo que $[Co^{2+}] = [OH^-] / 2 = 3 \cdot 10^{-5} / 2 = 1'5 \cdot 10^{-5}$ M.

b) El producto de solubilidad es $K_s = [Co^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = s \cdot (2\cdot s)^2 = 4 \cdot s^3 =$

$4 \cdot (1'5\cdot 10^{-5})^3 = 1'35 \cdot 10^{-14}$.

Problema 38

Conociendo que el producto de solubilidad del $Fe(OH)_3$ a 25º C es de $6'3\cdot 10^{-36}$, calcule la solubilidad molar en agua de dicho compuesto a esa temperatura.

Solución

El equilibrio de solubilidad del $Fe(OH)_3$ viene dado por la expresión:

$$Fe(OH)_3\ (s) \leftrightarrows Fe(OH)_3\ (dis) \rightarrow Fe^{3+}\ (dis) + 3\ OH^-$$
$$\qquad s \qquad\qquad s \qquad\qquad 3 \cdot s$$

de la expresión de la constante del producto de solubilidad en función de la solubilidad podremos calcular la solubilidad molar:

$K_s = [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = s \cdot (3 \cdot s)^3 = 27 \cdot s^4$;
$s = (K_s / 27)^{1/4} = (6'3 \cdot 10^{-36} / 27)^{1/4} = 6'95 \cdot 10^{-10}$ M

Problema 39

Sabiendo que el producto de solubilidad del $Pb(OH)_2$ a una temperatura dada es de $4 \cdot 10^{-15}$. Calcule la concentración de catión (Pb^{2+}) disuelto.

Solución

El equilibrio de solubilidad del $Pb(OH)_2$ viene dado por la expresión:

$$Pb(OH)_2\ (s) \leftrightarrows Pb(OH)_2\ (dis) \rightarrow Pb^{2+}\ (dis) + 2\ OH^-$$
$$\qquad s \qquad\qquad s \qquad\qquad 2 \cdot s$$

La concentración de iones Pb^{2+} resulta ser igual a la solubilidad del compuesto insoluble y puede por tanto evaluarse a partir de la constante del producto de solubilidad en función de la solubilidad:

$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = s\ (2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3$;
$s = (K_s/4)^{1/3} = (4 \cdot 10^{-15} / 4)^{1/3} = 10^{-5}$ M.

Problema 40

Calcule la solubilidad del $CaSO_4$:
a) En agua pura.
b) En una disolución 0'50 M de Na_2SO_4.
Dato: K_s ($CaSO_4$) = $9'1 \cdot 10^{-6}$.

Solución

a) La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es

$$CaSO_4\ (s) \leftrightarrows CaSO_4\ (dis) \rightarrow Ca^{2+}\ (dis) + SO_4^{2-}\ (dis)$$
$$\qquad s \qquad\qquad s \qquad\qquad s$$

El valor del producto de solubilidad es

$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = s \cdot s = s^2$;
$s = K_s^{1/2} = (9'1 \cdot 10^{-6})^{1/2} = 3 \cdot 10^{-3}$ M.

b) El Na_2SO_4 está disuelto y totalmente disociado en agua, por lo que

$$Na_2SO_4\,(dis) \rightarrow 2\;Na^+\,(dis) + SO_4^{2-}\,(dis)$$
$$\mathbf{0'5\ M} \qquad \mathbf{2 \cdot 0'5\ M} \qquad \mathbf{0'5\ M}$$

La ecuación del equilibrio de solubilidad en presencia de sulfato es

$$CaSO_4\,(s) \leftrightarrows CaSO_4\,(dis) \rightarrow Ca^{2+}\,(dis) + SO_4^{2-}\,(dis)$$
$$\mathbf{s'} \qquad \mathbf{s'} \qquad \mathbf{s' + 0'5 \cong 0'5\ M}$$

El producto de solubilidad es

$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = s \cdot 0'5$; $s' = 9'1 \cdot 10^{-6}/0'5 = 1'8 \cdot 10^{-5}$ M.

Como era de esperar la solubilidad ha disminuido.

Problema 41

Calcule la solubilidad del Ag_2S en los siguientes casos:
a) En agua pura.
b) En una disolución 0'1 M de $AgNO_3$.
Dato: K_s (Ag_2S) = $8 \cdot 10^{-51}$.

Solución

a) *La ecuación del equilibrio de solubilidad en agua es*

$$Ag_2S\,(s) \leftrightarrows Ag_2S\,(dis) \rightarrow 2\;Ag^+\,(dis) + S^{2-}\,(dis)$$
$$\mathbf{s} \qquad \mathbf{2 \cdot s} \qquad \mathbf{s}$$

Del valor del producto de solubilidad en función de la solubilidad tenemos

$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = (2 \cdot s)^2 \cdot s = 4 \cdot s^3$;
$s = (Ks / 4)^{1/3} = (8 \cdot 10^{-51} / 4)^{1/3} = 1'26 \cdot 10^{-17}$ M.

b) El $AgNO_3$ está disuelto y totalmente disociado en agua, por lo que

$$AgNO_3\,(dis) \rightarrow Ag^+\,(dis) + NO_3^-\,(dis)$$
0'1 M   0'1 M   0'1 M

La ecuación del equilibrio de solubilidad en presencia de nitrato de plata es

$$Ag_2S\,(s) \leftrightarrows Ag_2S\,(dis) \rightarrow 2\,Ag^+\,(dis) + S^{2-}\,(dis)$$
s'   2·s' + 0'1 ≅ 0'1   s'

$K_s = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 0'1^2 \cdot s'$; $s' = K_s / 0'01 = 8 \cdot 10^{-51} / 0'01 =$
$= 8 \cdot 10^{-49}$ *M. Como era de esperar la solubilidad ha disminuido.*

Problema 42

Calcule la solubilidad del PbI_2 en los siguientes casos:

a) En agua pura.
b) En una disolución 0'5 M de $Pb(NO_3)_2$.
c) En una disolución 0'1 M de KI.
Dato: $K_s(PbI_2) = 1'4 \cdot 10^{-8}$

Solución

a) *El equilibrio de solubilidad del PbI_2 en agua viene dado por la expresión:*

$$PbI_2\,(s) \leftrightarrows PbI_2\,(dis) \rightarrow Pb^{2+}\,(dis) + 2\,I^-\,(dis)$$
s   s   2·s

La solubilidad del compuesto insoluble puede estimarse a partir de la constante del producto de solubilidad en función de la solubilidad:

$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = s\,(2 \cdot s)^2 = 4 \cdot s^3$ y $s = (K_s/4)^{1/3} = (1'4 \cdot 10^{-8} / 4)^{1/3} =$
$= 1'52 \cdot 10^{-3}$ M.

b) En disolución acuosa el $Pb(NO_3)_2$ está totalmente disociado, según:

$$Pb(NO_3)_2\,(dis) \rightarrow Pb^{2+}\,(dis) + 2\,NO_3^-\,(dis)$$
0'5 M   0'5 M   2·0'5 M

El equilibrio de solubilidad del PbI_2 en presencia de nitrato de plomo viene dado por la expresión:

$$PbI_2\,(s) \leftrightarrows PbI_2\,(dis) \rightarrow Pb^{2+}\,(dis) + 2\,I^-\,(dis)$$
s'   s'+ 0'5 M ≅ 0'5 M   2·s'

$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = 0'5 \cdot (2 \cdot s')^2 = 2 \cdot s'^2$;
$s' = (K_s /2)^{1/2} = (1'4 \cdot 10^{-8} / 2)^{1/2} = 8'37 \cdot 10^{-5}$ M.

Cómo se desprende de la comparación con la solubilidad en agua, ha disminuido la solubilidad por efecto de ion común.

c) Una disolución de KI está totalmente disociada en agua, según:

$$KI\ (dis) \rightarrow K^+\ (dis) + I^-\ (dis)$$
$$\mathbf{0'1\ M \qquad 0'1\ M \qquad 0'1\ M}$$

El equilibrio de solubilidad del PbI_2 en presencia de ioduro de potasio viene dado por la expresión:

$$PbI_2\ (s) \leftrightarrows PbI_2\ (dis) \rightarrow Pb^{2+}\ (dis) + 2\ I^-(dis)$$
$$\mathbf{s'' \qquad s'' \qquad 2 \cdot s'' + 0'1M \cong 0'1M}$$

$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = s'' \cdot 0'1^2 = s'' \cdot 0'01$;

$s'' = K_s /0'01 = 1'4 \cdot 10^{-8} / 0'01 = 1'4 \cdot 10^{-6}$ M.

Como se desprende de la comparación con la solubilidad en agua, ha disminuido grandemente la solubilidad por efecto de ion común.

Problema 43

Calcule la solubilidad del Ag_3AsO_4 en los siguientes casos:
a) En una disolución 0'1 M de $AgNO_3$.
b) En una disolución 0'1 M de Na_3AsO_4.
Dato: K_s (Ag_3AsO_4) = 10^{-22}.

Solución

a) *El $AgNO_3$* está disuelto y totalmente disociado en agua, por lo que

$$AgNO_3\ (dis) \rightarrow Ag^+\ (dis) + NO_3^-\ (dis)$$
$$\mathbf{0'1\ M \qquad 0'1\ M \qquad 0'1\ M}$$

La ecuación del equilibrio de solubilidad en presencia de nitrato es

$$Ag_3AsO_4\ (s) \leftrightarrows Ag_3AsO_4\ (dis) \rightarrow 3\ Ag^+\ (dis) + AsO_4^{3-}\ (dis)$$
$$\mathbf{s \qquad 3 \cdot s + 0'1\ M \cong 0'1\ M \qquad s}$$

El valor del producto de solubilidad:

$K_s = [Ag^+]^3 \cdot [AsO_4^{3-}] = 0'1^3 \cdot s$; $s = 10^{-22}/0'001 = 10^{-19}$ M.

b) El Na_3AsO_4 está disuelto y totalmente disociado en agua, por lo que

$$\underset{\mathbf{0'1\ M}}{Na_3AsO_4\ (dis)} \rightarrow \underset{\mathbf{3 \cdot 0'1\ M}}{3\ Na^+\ (dis)} + \underset{\mathbf{0'1\ M}}{AsO_4^{3-}\ (dis)}$$

La ecuación del equilibrio de solubilidad en presencia del arseniato de sodio es

$$Ag_3AsO_4\ (s) \leftrightarrows \underset{\mathbf{s'}}{Ag_3AsO_4\ (dis)} \rightarrow \underset{\mathbf{3 \cdot s'}}{3\ Ag^+\ (dis)} + \underset{\mathbf{s' + 0'1\ M \cong 0'1\ M}}{AsO_4^{3-}\ (dis)}$$

El valor del producto de solubilidad es:

$K_s = [Ag^+]^3 \cdot [AsO_4^{3-}] = (3 \cdot s')^3 \cdot 0'1$; $s' = (10^{-22}/0'1 \cdot 27)^{1/3} = 3'3 \cdot 10^{-8}$ M.

Problema 44

Se mezclan 100 mL de disolución 1M de Na_2SO_4 con 100 mL de disolución 0'1 M de $Pb(NO_3)_2$.
a) Razone si se forma o no un precipitado de $PbSO_4$.
b) Calcule la cantidad de compuesto insoluble ($PbSO_4$) que se forma.
Dato: K_s ($PbSO_4$) = $1'58 \cdot 10^{-8}$.

Solución

a) *Las disoluciones de Na_2SO_4 y de $Pb(NO_3)_2$ están completamente disociadas en disolución acuosa, por tanto, podemos escribir:*

$$\underset{\mathbf{1\ M}}{Na_2SO_4\ (dis)} \rightarrow \underset{\mathbf{2\ M}}{2\ Na^+\ (dis)} + \underset{\mathbf{1M}}{SO_4^{2-}\ (dis)}$$

$$\underset{\mathbf{0'1\ M}}{Pb(NO_3)_2\ (dis)} \rightarrow \underset{\mathbf{0'1\ M}}{Pb^{2+}\ (dis)} + \underset{\mathbf{0'2\ M}}{2\ NO_3^-\ (dis)}$$

No obstante cuando las disoluciones se mezclan las concentraciones disminuyen debido a la dilución que se produce ya que el volumen aumenta (volumen final 200 mL):

$[Na^+] = 0'1\ L \cdot 2\ M\ /\ 0'2\ L = 1M$; $[NO_3^-] = 0'1\ L \cdot 0'2\ M\ /\ 0'2\ L = 0'1\ M$;

$[SO_4^{2-}]$ = 0'1 L ·1M /0'2 L = 0'5 M; $[Pb^{2+}]$ = 0'1 L · 0'1 M / 0'2 L = 0'05 M

El equilibrio de solubilidad que se puede producir será

$$Pb^{2+}\ (dis) + SO_4^{2-}\ (dis) \rightarrow PbSO_4\ (dis) \leftrightarrows PbSO_4\ (s)$$

Los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} pueden formar sulfato de plomo, que es un compuesto muy poco soluble (sólido blanco), si el producto de sus concentraciones actuales elevadas a sus coeficientes estequiométricos es mayor que el producto de solubilidad de este compuesto:

$K_s < [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ Precipita
$K_s > [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ No precipita. Existe una disolución insaturada
$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ No precipita. Se forma una disolución saturada

Por tanto, como $[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ = 0'05 · 0'5 = 0'025 > K_s = 1'58·10^{-8}, el sulfato de plomo precipitará.

***b)** La cantidad de Pb^{2+} es 0'05 M · 0'2 L = 0'01 moles y la de SO_4^{2-} es 0'5 · 0'2 = 0'1 moles y puesto que el equilibrio es*

$$Pb^{2+}\ (dis) + SO_4^{2-}\ (dis) \rightarrow PbSO_4\ (dis) \leftrightarrows PbSO_4\ (s)$$

0'01 mol 0'1 mol 0'01 mol

La cantidad de compuesto insoluble formado es de 0'01 moles. (Se desprecia la cantidad que queda disuelta)

Problema 45

Indique si se formará un precipitado de PbI_2 (fase sólida amarilla) cuando a 100 mL de una disolución 0'01 M de $Pb(NO_3)_2$ se le añaden 50 mL de una disolución de KI 0'02 M.
Dato: K_s (PbI_2) = 7'1 · 10^{-9}.

Solución

***El** $Pb(NO_3)_2$ y el KI son sales solubles en agua por lo que estarán totalmente disociadas en sus iones:*

$$Pb(NO_3)_2\ (dis) \rightarrow Pb^{2+}\ (dis) + 2\ NO_3^-\ (dis) \quad y \quad KI\ (dis) \rightarrow K^+\ (dis) + I^-\ (dis)$$

0'01 M 0'01 M 2 · 0'01 M 0'02 M 0'02 M 0'02 M

Los iones Pb^{2+} y I^- pueden formar ioduro de plomo, que es un compuesto muy poco soluble (sólido amarillo), si el producto de sus concentraciones actuales elevadas a sus coeficientes estequiométricos es mayor que el producto de solubilidad de este compuesto:

$K_s < [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$	*Precipita*
$K_s > [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$	*No precipita. Existe una disolución insaturada*
$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2$	*No precipita. Se forma una disolución saturada*

Calculemos la concentración de los iones cuando se han mezclado las dos disoluciones, ya que al mezclar ambas disoluciones (volumen final de 150 mL) se produce en cada una un efecto de dilución y por tanto de variación de la concentración de la misma.

$$[Pb^{2+}] = 0'1 \text{ L} \cdot 0'01 \text{ M} / 0'15 \text{ L} = 6'7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$
$$[I^-] = 0'05 \text{ L} \cdot 0'02 \text{ M} / 0'15 \text{ L} = 6'7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

de aquí que el producto iónico actual de los iones sea:

$[Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2 = (6'7 \cdot 10^{-3}) \cdot (6'7 \cdot 10^{-3})^2 = 3 \cdot 10^{-7}$;
$3 \cdot 10^{-7} > K_s = 7'1 \cdot 10^{-9}$.

Con lo cual se formará un precipitado de ioduro de plomo.

Problema 46

Se mezclan 10 mL de disolución 10^{-3} M de Ca^{2+} con 10 mL de disolución $2 \cdot 10^{-3}$ M de Na_2CO_3.

a) Justifique si se forma o no precipitado.
b) En caso de que se forme precipitado, calcule la cantidad de sólido formado ($CaCO_3$).

Dato: K_s ($CaCO_3$) = $4 \cdot 10^{-9}$.

Solución

a) *La disolución de Na_2CO_3 está completamente disociada en disolución acuosa, por tanto, podemos escribir:*

Na_2CO_3 (dis)	→	$2\,Na^+$ (dis)	+	CO_3^{2-} (dis)
0'002 M		***0'004 M***		***0'002 M***

Cuando las disoluciones se mezclan las concentraciones disminuyen debido a la dilución que se produce ya que el volumen aumenta (volumen final 20 mL):

$[Ca^{2+}]$ = 0'01 L · 0'001 M / 0'02 L = 0'0005M
$[CO_3^{2-}]$ = 0'01 L · 0'002 M /0'02 L = 0'001M

El equilibrio de solubilidad que se puede producir será

$$Ca^{2+}\ (dis) + CO_3^{2-}\ (dis) \rightarrow CaCO_3\ (dis) \leftrightarrows CaCO_3\ (s)$$

Los iones $\boldsymbol{Ca^{2+}}$ **y** $\boldsymbol{CO_3^{2-}}$ *pueden formar carbonato de calcio, que es un compuesto muy poco soluble (sólido blanco), si el producto de sus concentraciones actuales elevadas a sus coeficientes estequiométricos es mayor que el producto de solubilidad de este compuesto:*

$K_s < [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ *Precipita*
$K_s > [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ *No precipita. Existe una disolución insaturada*
$K_s = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ *No precipita. Se forma una disolución saturada*

Por tanto, como $[Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}] = 0'0005 \cdot 0'001 = 5 \cdot 10^{-7}$;
$5\cdot10^{-7} > K_s = 4\cdot10^{-9}$*, el carbonato de calcio precipitará.*

b) *La cantidad de* Ca^{2+} *es 0'0005 M · 0'02 L =* 10^{-5} *moles y la de* $\boldsymbol{CO_3^{2-}}$ *es 0'001 · 0'02 = 2 ·* 10^{-5} *moles y puesto que el equilibrio es*

$$Ca^{2+}\ (dis) + CO_3^{2-}\ (dis) \rightarrow CaCO_3\ (dis) \leftrightarrows CaCO_3\ (s)$$

0'00001 mol 0'00002 mol 0'00001 mol

La cantidad de compuesto insoluble formado es de 10^{-5} *moles. (Se desprecia la cantidad que queda disuelta)*

Problema 47

Se mezclan 100 mL de disolución 0'02 M de $Ba(NO_3)_2$ con 50 mL de disolución 0'15 M de Na_2SO_4. Calcule la concentración de las especies disueltas.
Dato: K_s ($BaSO_4$) = 1'1 ·10^{-10}.

Solución

a) *Las disoluciones de* $Ba(NO_3)_2$ *y* Na_2SO_4 *están completamente disociadas en disolución acuosa, por tanto, podemos escribir:*

$Ba(NO_3)_2$ (dis)	→	*Ba^{2+} (dis)*	+ 2	*NO_3^- (dis)*
0'02 M		***0'02 M***		***0'04 M***
Na_2SO_4 (dis)	→	*2 Na^+ (dis)*	+	*SO_4^{2-} (dis)*
0'15 M		***0'3 M***		***0'15 M***

También, tenemos que tener en cuenta la dilución (volumen final 150 mL):

$[Ba^{2+}]$ = 0'1 L · 0'02 M / 0'15 L = 0'013 M
$[NO_3^-]$ = 0'1 L · 0'04 M / 0'15 L = 0'027 M
$[Na^+]$ = 0'05 L · 0'3 M / 0'15 L = 0'1M
$[SO_4^{2-}]$ = 0'05 L ·0'15M /0'15 L = 0'05 M

Ahora bien, las especies disueltas Ba^{2+} y SO_4^{2-} pueden dar lugar a un precipitado (sólido microcristalino blanco), por tanto sus concentraciones en disolución acuosa están determinadas por la solubilidad del sulfato de bario.

El equilibrio de solubilidad que se puede producir será

$$Ba^{2+} (dis) + SO_4^{2-} (dis) \rightarrow BaSO_4 (dis) \leftrightarrows BaSO_4 (s)$$

*Los iones Ba^{2+} y **SO_4^{2-}** pueden formar sulfato de bario, que es un compuesto muy poco soluble, si el producto de sus concentraciones actuales elevadas a sus coeficientes estequiométricos es mayor que el producto de solubilidad de este compuesto:*

$K_s < [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$	*Precipita*
$K_s > [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$	*No precipita. Existe una disolución insaturada*
$K_s = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$	*No precipita. Se forma una disolución saturada*

Por tanto, como $[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ = 0'05 · 0'013 = 6'5 · 10^{-4} ;
6'5·10^{-4} > K_s = 1'1 ·10^{-10}, el sulfato de bario precipitará.

La cantidad de Ba^{2+} presente es 0'013 M · 0'15 L = 0'002 moles y la de SO_4^{2-} es 0'05 · 0'15 = 0'0075 moles y puesto que el equilibrio es

Ba^{2+} (dis)	+ *SO_4^{2-} (dis)*	→ *$BaSO_4$ (dis)*	⇆	*$BaSO_4$ (s)*
0'002 mol	***0'0075 mol***			***0'002 mol***

La cantidad de compuesto insoluble formado es de 0'002 moles. Por tanto en disolución quedará únicamente la concentración de bario (II) dada por la solubilidad en presencia de un exceso de ion sulfato, que es de 0'0075 – 0'002 = 0'0055 moles. De aquí se puede calcular la concentración de sulfato

$[SO_4^{2-}]$ = 0'0055 mol / 0'15L = 0'0367 M

Del equilibrio de solubilidad llegamos a

$BaSO_4$ *(s)* ⇆ $BaSO_4$ *(dis)* → Ba^{2+} *(dis)* + SO_4^{2-} *(dis)*
s ***s*** ***s + 0'0367M ≅ 0'0367M***

De $K_s = [Ba^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}]\cdot 0'0367$ *y de aquí* $[Ba^{2+}] = K_s/0'0367 = 3\cdot 10^{-8}$ *M.*

Tema 5

Reacciones de transferencia de protones

Aspectos Teóricos

5.1. Concepto de ácido y de base

De los diferentes modelos que existen de ácidos y bases, en este texto, dadas las limitaciones del mismo, sólo se van a exponer dos de las más utilizadas, las teorías de Arrhenius y la de Brönsted-Lowry.

5.1.1 Teoría de Arrhenius

Los ácidos son sustancias que, en disolución acuosa, se disocian produciendo iones H^+ *(o bien iones* H_3O^+*) y aniones:* $HA \xrightarrow{H_2O} A^- + H^+$

Las bases son sustancias que en disolución acuosa se disocian produciendo iones OH^- *y cationes:* $BOH \xrightarrow{H_2O} B^+ + OH^-$

Ejemplos**: **Ácido: $HCl \xrightarrow{H_2O} Cl^- + H^+$ ***Base:*** $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$

5.1.2 Teoría de Brönsted-Lowry

Los ácidos son sustancias que en disolución son capaces de donar protones. Las bases son aquellas especies que en disolución son capaces de aceptar protones. Se produce por tanto un equilibrio entre el ácido y su base conjugada.

***Ejemplo**:* $\underset{\text{Ácido}}{NH_4^+} + H_2O \leftrightarrows \underset{\text{base}}{NH_3} + H_3O^+$

El ión NH_4^+ *es un ácido que tiene como base conjugada al* NH_3*. Como se deduce, existe un equilibrio ácido-base, ya que a todo ácido le corresponde una base conjugada y viceversa. Para que el ácido pueda ceder protones tiene que existir una base que pueda aceptarlos. Se pueden considerar los dos equilibrios siguientes:*

$$ácido_1 \leftrightarrows base_1 + H^+$$

$$base_2 + H^+ \leftrightarrows ácido_2$$

*que sumados originan el **equilibrio ácido-base**.*

$$\textbf{ácido}_1 + \textbf{base}_2 \leftrightarrows \textbf{base}_1 + \textbf{ácido}_2$$

*Cuando se trata de una reacción entre dos solutos (uno de carácter ácido y otro básico, no conjugados) disueltos en agua, este equilibrio ácido-base se denomina **neutralización**.*

Ejemplos:

$$\underset{\text{ácido}_1}{HCl} + \underset{\text{base}_2}{NH_3} \leftrightarrows \underset{\text{base}_1}{Cl^-} + \underset{\text{ácido}_2}{NH_4^+}$$

$$\underset{\text{ácido}_1}{HCl} + \underset{\text{base}_2}{OH^-} \leftrightarrows \underset{\text{base}_1}{Cl^-} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O}$$

*Si se considera un ácido de acuerdo con su capacidad para donar un protón, se tiene que "**cuánto más fácilmente cede un protón una sustancia, con menor facilidad lo acepta su base conjugada**". Del mismo modo, "**cuánto mas fácilmente acepta un protón una base, con menor facilidad lo cede su ácido conjugado**". En definitiva, "**cuánto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada y viceversa**". Así, el HCl es un ácido fuerte y el ión Cl^- es una base débil. Algunas especies químicas pueden actuar como ácidos o como bases y se les llama **anfóteras o anfipróticas.***

Por ejemplo:

- *Ácidos: HCl, NH_4^+, CH_3COOH, C_6H_5COOH, etc.*
- *Bases: KOH, NH_3, CO_3^{2-}, AsO_4^{3-}, CH_3NH_2, $C_6H_5COO^-$, etc.*
- *Anfóteros: HCO_3^-, HPO_4^{2-}, H_2O, etc.*

Esta teoría puede aplicarse también a disoluciones no acuosas y amplía enormemente el número de bases.

5.2. Disociación del agua y escala de pH

El H_2O puede actuar como donador o como aceptor de un protón dependiendo de las circunstancias, según se ha visto. Por lo tanto, puede también actuar como donador y como aceptor entre moléculas iguales:

$$\mathbf{H_2O + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-}$$

*la anterior transferencia de un H^+ se suele denominar "**autoionización**"y a temperatura ambiente se efectúa en pequeño grado (una molécula por cada 10^{18} moléculas). El equilibrio anterior se puede expresar de forma simplificada:*

$$\mathbf{H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-}$$

y la expresión de la constante de equilibrio viene dada por:

$$K = \frac{\left[H^+\right] \cdot \left[OH^-\right]}{\left[H_2O\right]}$$

En un litro de agua hay 55'56 moles y su concentración permanece prácticamente constante en disoluciones diluidas, por lo tanto:

$$K\,.[H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-]$$
$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

donde K_w define el producto iónico del agua a 25ºC y su valor es 10^{-14}.

Puesto que la concentración de protones en una disolución acuosa es muy pequeña, se puede expresar convenientemente en términos de pH.

El pH se define como el menos logaritmo decimal de la actividad de los iones H^+, que en las disoluciones diluidas se puede utilizar la concentración molar en vez de la actividad:

$$pH = -\log[H^+]$$

- *Una disolución neutra a 25ºC tendrá un pH igual a 7, ($[H^+] = [OH^-]$).*
- *Una disolución básica tendrá pH>7, ($[H^+] < [OH^-]$).*
- *Una disolución ácida tendrá pH<7, ($[H^+] > [OH^-]$).*

También se puede expresar en función de $[OH^-]$ como $pOH = -\log[OH^-]$. Que está relacionado con el pH a través de K_W

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$
$$\log [H^+] + \log [OH^-] = -14$$
$$-\log [H^+] + (-\log [OH^-]) = +14$$
$$pH + pOH = 14$$

5.3. Fuerza de ácidos y bases

Se consideran ácidos y bases muy fuertes aquellos que en disolución acuosa están totalmente disociados. En la disociación de los ácidos [HA] y las bases muy fuertes [BOH], se considera que $[HA]_{inicial} = [H^+]_{equilibrio}$ y que $[BOH]_{inicial} = [OH^-]_{equilibrio}$

Ejemplo: Ácido fuerte: $HNO_3 \rightarrow NO_3^- + H^+$ Base fuerte: $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

- *Ácidos muy fuertes típicos son: $HClO_4$, HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4 y H_2SeO_4. En una disolución acuosa de un ácido muy fuerte, el ácido es la única fuente importante de protones.*
- *Bases muy fuertes comunes son: NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$.*

Los ácidos y bases débiles sólo se disocian parcialmente. La medida de la fuerza de un ácido o una base viene definida por la constante de disociación K_a (constante de acidez) para los ácidos y K_b (constante de basicidad) para las bases.

Para el ácido fluorhídrico:

$$HF + H_2O \leftrightarrows F^- + H_3O^+$$

Si aplicamos la constante de equilibrio, se tiene:

$$K_a = \frac{[F^-]\cdot[H_3O^+]}{[HF]} = 7'2 \cdot 10^{-4}$$

y para una base como el amoníaco, se tiene:

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = 1'8 \cdot 10^{-5}$$

La fortaleza de un ácido o una base es tanto mayor, cuanto mayor sea el valor de su K_a o K_b.

- *Ácidos débiles típicos son: ácido acético CH_3COOH, ácido fluorhídrico HF, ácido cianhídrico HCN, ácido benzoico C_6H_5COOH, etc.*
- *Bases débiles comunes son: amoníaco NH_3, carbonato CO_3^{2-}, etilamina $C_2H_5NH_2$, metilamina CH_3NH_2, anilina $C_6H_5NH_2$, etc.*

Se puede determinar la concentración de las especies presentes en el equilibrio de disociación de un ácido débil y de una base débil.

Sea el ácido HA de concentración inicial "c" molar	HA $\leftrightarrows$	A^- +	H^+
inicialmente las concentraciones serán	*c*	*0*	*0*
se transforman "x" moles·L^{-1}	*-x*	*x*	*x*
en el equilibrio quedan las concentraciones:	*c-x*	*x*	*x*

por lo tanto, se tiene: $[A^-] = [H^+] = x$ moles $\cdot L^{-1}$ y $[HA] = (c-x)$ moles $\cdot L^{-1}$.

Para las bases se sigue el mismo procedimiento y se obtienen resultados análogos.

5.4. Grado de disociación α

En las disoluciones de ácidos y bases débiles, quedan numerosas moléculas sin disociar en equilibrio con sus iones. Por ello, se define el grado de disociación α como el

tanto por 1 de moles que se disocian. Aunque, también se puede expresar en forma de porcentaje.

Ejemplo:

Consideremos una disolución de ácido benzoico (C_6H_5COOH) en agua y supongamos que la concentración del ácido es c_0 y K_a es la constante de disociación. Se puede calcular el grado de disociación α. del siguiente modo:

Si se considera 1 mol de ácido inicialmente, se tiene:

	$C_6H_5COOH + H_2O$	$\leftrightarrows$ $C_6H_5COO^- +$	H_3O^+
	1	--	--
se transforman α;	$-\alpha$	α	α
en el equilibrio, se tienen	$(1-\alpha)$	α	α
como la concentración inicial es c_0, se tiene:			
	$c_0 \cdot (1-\alpha)$	$c_0 \cdot \alpha$	$c_0 \cdot \alpha$

Al aplicar la ley de acción de masas, se tiene:

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

la relación entre el grado de disociación y la constante de disociación es:

$$K_a = \frac{c_0 \cdot \alpha \cdot c_0 \cdot \alpha}{c_0 \cdot (1-\alpha)} = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

El grado de disociación se obtiene despejando α de la expresión anterior:

$$c_0\, \alpha^2 + K_a\, \alpha - K_a = 0$$

cuya raíz positiva es el resultado esperado. No obstante, para simplificar los cálculos se puede despreciar α frente a 1 en la ecuación de K_a, con lo que

$$\alpha = (K_a / c_0)^{1/2}$$

Como regla general si la cantidad que se resta a la concentración inicial del ácido es mayor del 5% del valor inicial, es mejor utilizar la ecuación cuadrática. En caso de duda, se considera que la aproximación es válida y se resuelve α por la ecuación simplificada y luego se compara este valor aproximado de α con la concentración inicial del ácido.

El grado de disociación, α, se puede determinar también estableciendo la relación entre la cantidad de ácido disociada y la cantidad inicialmente puesta (disociado + no disociado). Si consideramos el equilibrio anterior y siendo la concentración inicial c_0:

	$C_6H_5COOH + H_2O \leftrightarrows$	$C_6H_5COO^- +$	H_3O^+
inicialmente las concentraciones serán:	c_0	--	--
en el cambio, se transforman "x" moles · L⁻¹	$-x$	x	x
en el equilibrio quedan las concentraciones:	$c_0 - x$	x	x

A partir de las concentraciones en el equilibrio, se tiene: $\alpha = \frac{x}{c_0}$

El grado de disociación α se puede despreciar frente a la concentración inicial, siempre que sólo se disocie una fracción pequeña del ácido y que $c_0(1-\alpha) \approx c_0$.

5.5. Hidrólisis

Se ha visto que en el agua pura a 25ºC, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ y el pH=7, es decir el agua pura tiene un pH neutro. Sin embargo, la presencia de ciertas sales solubles en disolución acuosa, puede variar el pH de la disolución. Así, por ejemplo:

- *Cuando se disuelve NaCl en agua a 25ºC, se produce la disociación completa en sus iones Na^+ y Cl^-, los cuales son tan débiles como ácido y como base que no reaccionan con el agua, permaneciendo el pH = 7. Se puede representar este proceso mediante la ecuación:*

  $$Na^+ + H_2O \rightarrow \text{no hay reacción}$$

  $$Cl^- + H_2O \rightarrow \text{no hay reacción}$$

- *Cuando se añade NH_4Cl al agua el pH disminuye por debajo de 7, lo que significa que $[H_3O^+] > [OH^-]$ en la disolución . Esto es debido a que tiene lugar una reacción que produce iones H_3O^+:*

  $$Cl^- + H_2O \rightarrow \text{no hay reacción}$$

  $$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$$

  *la reacción entre el ión NH_4^+ y el H_2O se conoce como reacción de **hidrólisis**. Se dice que el ión amonio se hidroliza y el ion cloruro no. El término se refiere también a la sal (NH_4Cl) indicando que ésta también se hidroliza.*

- *Cuando se disuelve CH_3COONa en agua, el pH aumenta por encima de 7. Esto implica que $[H_3O^+] < [OH^-]$ en la disolución. Se debe a que en el proceso de disolución se producen iones OH^-:*

  $$Na^+ + H_2O \rightarrow \text{no hay reacción}$$

  $$CH_3COO^- + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + OH^-$$

  Aquí es el ion acetato (acetado de sodio) el que se hidroliza.

5.6. El pH de disoluciones salinas

Se pueden hacer predicciones cualitativas y cuantitativas en relación al pH de las disoluciones acuosas de las sales. No obstante, solamente tendremos en cuenta los aspectos cualitativos del fenómeno. La hidrólisis sólo tiene lugar cuando se produce una reacción química donde se obtiene un ácido débil y/o una base débil. Se pueden hacer las siguientes generalizaciones:

- *Las sales de ácidos y bases fuertes no se hidrolizan (por ejemplo, NaCl). El pH de la disolución es igual a 7.*
- *Las sales de bases fuertes y ácidos débiles (por ejemplo, NaHCOO), se hidrolizan: pH > 7. El anión actúa como base.*
- *Las sales de ácidos fuertes y bases débiles (por ejemplo,* NH_4NO_3*), se hidrolizan: pH < 7. El catión actúa como ácido.*
- *Las sales de ácidos y bases débiles (por ejemplo* $CH_3COO\ NH_4$*), se hidrolizan. Los cationes son ácidos y los aniones son bases. El pH de la disolución viene determinado por los valores de* K_a *y* K_b*.*
-

5.7. Volumetrías ácido-base

*La volumetría ácido-base es una técnica que permite calcular la concentración de un ácido (o de una base) disueltos, haciendo reaccionar un volumen del mismo con otro volumen de una disolución básica (o ácida) de concentración conocida. Para realizar la valoración se mezclan gradualmente el ácido y la base en presencia de un indicador que muestra el momento en que se puede dar por finalizada la reacción de valoración. Entre estos sistemas están aquellos que utilizan indicadores coloreados, los cuales son compuestos orgánicos que se adicionan a la disolución y cambian de color según el pH del medio (**zona de viraje**). Este punto se denomina **punto de equivalencia** de la titulación.*

*Por tanto, es deseable que la zona de viraje abarque el pH correspondiente al **punto de equivalencia** (momento en que se ha adicionado la cantidad de moles de ácido necesaria para que reaccionen totalmente con la base).*

El pH correspondiente al punto de equivalencia depende de las fuerzas de las especies que se valoran. Así, se tiene:

- *Si se valora un ácido fuerte con una base fuerte o viceversa, el pH es neutro. En este caso, se usan indicadores cuyas zonas de virajes están situadas entre* $4 \leq pH \leq 9$*.*
- *Si se valora un ácido débil con una base fuerte, el pH es básico (pH > 7). Por tanto, el indicador que se emplee debe tener en medio básico su zona de viraje, para que el punto final coincida sin mucho error con el punto de equivalencia.*
- *Si se valora una base débil con un ácido fuerte, el pH es ácido (pH < 7). Como en el caso anterior, pero en la zona ácida.*

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 1

a) Defina el concepto de ácido y base según Arrhenius.
b) Clasifique, según la definición anterior, las siguientes especies escribiendo su disociación en agua: H_2SO_4 , H_3PO_4 , $Ca(OH)_2$, $HClO_3$ y NaOH.

Solución

a) *Los ácidos son sustancias que en disolución acuosa se disocian produciendo iones H^+ (o bien iones H_3O^+) y aniones.*

Ácido: $HCl \xrightarrow{H_2O} Cl^- + H^+$ *o bien* $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

Las bases son sustancias que en disolución acuosa se disocian produciendo iones OH^- y cationes.

Base: $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$

b) *Serán sustancias ácidas: H_2SO_4, H_3PO_4 y $HClO_3$*

$H_2SO_4 \xrightarrow{H_2O} SO_4^{2-} + 2H^+$

$H_3PO_4 \xrightarrow{H_2O} H_2PO_4^{2-} + H^+$

$HClO_3 \xrightarrow{H_2O} ClO_3^- + H^+$

Serán sustancias básicas: $Ca(OH)_2$ y NaOH

$Ca(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+} + 2OH^-$

$NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$

Cuestión 2

Indique, razonadamente, para las siguientes especies: H_2O, HS^-, HPO_4^{2-}, HSO_4^-
a) Cuál es el ácido conjugado de cada una.
b) Cuál es la base conjugada de cada una.

Solución

Según la teoría de Brönsted-Lowry, un ácido es toda sustancia que, en disolución acuosa, puede donar protones y una base es toda sustancia que, en disolución acuosa, puede aceptar protones.

a) Los ácidos conjugados de las especies químicas dadas, H_2O, HS^-, HPO_4^{2-}, HSO_4^-, son las siguientes, respectivamente: H_3O^+, H_2S, $H_2PO_4^-$, H_2SO_4.

Se tienen los equilibrios siguientes:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$$
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$$
$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + OH^-$$

b) Las bases conjugadas de las especies químicas dadas, H_2O, HS^-, HPO_4^{2-}, HSO_4^-, son las siguientes, respectivamente: OH^-, S^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}.

Se tienen los equilibrios siguientes:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$$
$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$$
$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$$

Cuestión 3

a) Justifique el carácter ácido y/o básico de las siguientes sustancias de acuerdo con la teoría de Brönsted-Lowry: NH_3, HNO_2, OH^-, HCO_3^- y CO_3^{2-}.
b) ¿Es lo mismo ácido fuerte que ácido concentrado? Razone la respuesta.

Solución

a) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$. El amoniaco tiene carácter básico porque puede aceptar protones.
$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+$. El ácido nitroso tiene carácter ácido porque puede ceder protones.
$OH^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O + OH^-$. El ion OH^- tiene carácter básico porque acepta protones.

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$. *El ion bicarbonato tiene carácter básico porque puede aceptar protones, pero también tiene carácter ácido puesto que puede ceder un protón y quedar como ion carbonato:*
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$
El ion HCO_3^- *es una sustancia anfótera, ya que puede actuar como ácido o como base, dependiendo de la sustancia frente a la que actúe.*
$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$. *El ion carbonato solo puede aceptar un protón, por lo tanto tiene carácter básico.*

b) Se trata de conceptos diferentes.
Se considera que un ácido es fuerte cuando en disolución acuosa se disocia en gran extensión, e incluso totalmente. Un ácido concentrado es aquel que está en gran proporción en relación al disolvente.
Un ácido fuerte puede estar en disolución concentrada o en disolución diluida

Cuestión 4

a) Clasifique en ácidos y bases, según la teoría de Brönsted-Lowry, las siguientes especies químicas: PO_4^{3-}, NH_4^+ y F^-, escribiendo la reacción que tiene lugar al disolverlas en agua.
b) Indique el par conjugado en cada caso.

Solución

a) PO_4^{3-} *es una base, porque en disolución puede aceptar un protón procedente del agua, según la reacción:*

$$PO_4^{3-} + H_2O \leftrightarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

NH_4^+ *es un ácido porque en disolución cede un protón:*

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$$

F^- *es un base, puesto que en disolución acepta un protón, originando el ácido fluorhídrico:*

$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-.$$

b) HPO_4^{2-} *es el par conjugado del* PO_4^{3-}.
NH_3 *es el par conjugado del* NH_4^+.
HF es el par conjugado del F^-.

Cuestión 5

a) Escriba las ecuaciones que justifican el comportamiento como ácido o base en medio acuoso, según la teoría de Brönsted-Lowry, de las especies: HBrO, CN^-, OH^-, $CH_3NH_3^+$, HSO_3^-.
b) Indique el ácido o base conjugado de cada una de las especies anteriores.

Solución

a) Las ecuaciones químicas correspondientes a cada una de las especies son:

$$HBrO + H_2O \leftrightarrows BrO^- + H_3O^+$$
$$CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + OH^-$$
$$OH^- + H^+ \leftrightarrows H_2O$$
$$CH_3NH_3^+ + H_2O \leftrightarrows CH_3NH_2 + H_3O^+$$
$$HSO_3^- + H_2O \leftrightarrows H_2SO_3 + OH^-$$
$$HSO_3^- + H_2O \leftrightarrows SO_3^{2-} + H_3O^+$$

b) El HBrO tiene carácter ácido y su base conjugada es BrO^-. El ion CN^- es una base y su ácido conjugado es HCN. El ion hidroxilo es una base y su ácido conjugado es el agua. El ion $CH_3NH_3^+$ (metilamonio) es un ácido y su base conjugada es la CH_3NH_2 (metilamina). El ion hidrógenosulfito puede comportarse como base (aceptando un protón) y su ácido conjugado es el H_2SO_3 y también puede comportarse como ácido (cediendo un protón) y en ese caso su base conjugada es el ion SO_3^{2-}.

Cuestión 6

Justifique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
a) Un ácido débil es aquél ácido cuyas disoluciones son diluidas.
b) En las disoluciones de las bases débiles, éstas se encuentran totalmente disociadas.
c) La disociación de un ácido fuerte en una disolución diluida es prácticamente total.

Solución

*a) **Falsa**. La fuerza de un ácido viene dada por su capacidad para disociarse en disolución independientemente de que la disolución sea diluida o concentrada.*

b) ***Falsa***. *Las bases débiles en disolución se disocian sólo parcialmente.*

c) ***Verdadera***. *Los ácidos fuertes se disocian totalmente cuando están en disolución con independencia de que ésta sea diluida o concentrada.*[1]

Cuestión 7

Complete las siguientes reacciones e indique las sustancias que actúan como ácido y como base y sus pares conjugados según la teoría de Brönsted-Lowry.

a) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons$

b) $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons$

c) $H_2O + CO_3^{2-} \rightleftharpoons$

Solución

a) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$. *El ácido es el ion* NH_4^+, *su base conjugada es el* NH_3.

b) $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$. *El ion* NH_4^+ *es el ácido y su base conjugada es el* NH_3.

c) $H_2O + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$. *El ion* CO_3^{2-} *es la base y el ion* HCO_3^- *es su ácido conjugado.*

Cuestión 8

a) Aplicando la teoría de Brönsted-Lowry, en disolución acuosa, razone si son ácidos o bases las especies HPO_4^{2-} y O^{2-}.

b) Indique cuáles son las bases conjugadas de los ácidos H_3O^+ y HNO_2.

c) Indique cuáles son los ácidos conjugados de las bases Br^- y $HSeO_4^-$.

Solución

a) HPO_4^{2-} *puede actuar como ácido según la reacción:*

---

[1] *NOTA: Debe tenerse presente que a diluciones muy grandes, los ácidos débiles y las bases débiles se llegan a encontrar totalmente disociados. También, sucede que los ácidos o bases muy fuertes a concentraciones relativamente grandes, que para muchas especies están a concentraciones igual o mayor a 1 M, no se encuentran totalmente disociados debido a la formación de pares iónicos.*

$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$. Su base conjugada es el ion PO_4^{3-}.

También puede actuar como base:
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$. Su ácido conjugado es $H_2PO_4^-$.
$O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\ OH^-$. El O^{2-} es una base porque en disolución puede aceptar un protón.

b) *La base conjugada del ácido H_3O^+ es H_2O y del HNO_2 es NO_2^-. Véanse las cuestiones 2 y 3 para las justificaciones.*

c) *El ácido conjugado de la base Br^- es HBr y del $HSeO_4^-$ es H_2SeO_4 tal como se deduce de los siguientes equilibrios:*
$HBr + H_2O \rightleftharpoons Br^- + H_3O^+$ y $H_2SeO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSeO_4^- + H_3O^+$

Cuestión 9

Complete los siguientes equilibrios ácido-base identificando, de forma razonada, los pares ácido-base conjugados:

a) $\quad + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$
b) $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O +$
c) $I^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- +$

Solución

a) $HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$.
HS^- ácido porque cede un protón, S^{2-} es su base conjugada. H_2O actúa como base porque acepta un protón, el H_3O^+ es su ácido conjugado.

b) $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + NH_3$.
NH_4^+ es el ácido porque cede un protón y su base conjugada es el NH_3. El OH^- es la base porque acepta un protón y su ácido conjugado es el H_2O.

c) $I^- + H_2O \rightleftharpoons HI + OH^-$.
*El ion **I^-** es la base porque acepta un protón del H_2O. Su ácido conjugado es el **HI**. El H_2O es el ácido porque cede un protón y su base conjugada es el OH^-.*

Cuestión 10

Complete las ecuaciones siguientes e indique los pares ácido-base conjugados, según la teoría de Brönsted-Lowry:

a) CN^{-} + H_3O^{+} $\rightleftharpoons$

b) $C_2H_5NH_3^{+}$ + OH^{-} $\rightleftharpoons$

c) ClO_2^{-} + H_2O $\rightleftharpoons$

Solución

a) ***CN^{-} + H_3O^{+} $\rightleftharpoons$ HCN + H_2O.*** *En esta reacción el ion CN^{-} es la base y su ácido conjugado es el HCN. El ion H_3O^{+} es el ácido y el H_2O es su base conjugada.*

b) **$C_2H_5NH_3^{+}$ + OH^{-} $\rightleftharpoons$ $C_2H_5NH_2$ + H_2O.** *El ion* $C_2H_5NH_3^{+}$ *actúa como ácido, siendo su base conjugada el* $C_2H_5NH_2$. *El ion hidroxilo actúa como base y el H_2O es su ácido conjugado.*

c) ***ClO_2^{-} + H_2O $\rightleftharpoons$ $HClO_2$ + OH^{-}.*** *El ion ClO_2^{-} acepta un protón del agua, por lo tanto actúa como base y su ácido conjugado es el $HClO_2$. El H_2O cede un protón, por lo que actúa como ácido siendo su base conjugada el OH^{-}.*

Cuestión 11

Dadas las siguientes especies químicas: O^{2-}, H_2SO_4, HPO_4^{2-}, $HClO_3$, y H_3BO_3, justifique, según la teoría de Brönsted-Lowry:
a) Cuáles pueden actuar sólo como ácidos.
b) Cuáles pueden actuar sólo como bases.
c) Cuáles pueden actuar como ácidos y como bases.

Solución

a) *Según la definición de ácido-base de Brönsted-Lowry, actuarán sólo como ácidos: H_2SO_4, $HClO_3$, y H_3BO_3.*
$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^{-} + H_3O^{+}$.
$HClO_3 + H_2O \rightleftharpoons ClO_3^{-} + H_3O^{+}$.
$H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2BO_3^{-} + H_3O^{+}$.

b) *Actuará sólo como base: O^{2-}.*
$O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\ OH^{-}$.

c) *Podrá actuar como ácido y como base:* HPO_4^{-}.
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^{+}$.
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^{-} + OH^{-}$.

Cuestión 12

Dadas las especies en disolución acuosa: $(CH_3)_2NH_2^+$, HCOOH, HS^- y NaOH

a) Justifique el comportamiento como ácido y/o base de cada una de ellas según la teoría de Brönsted-Lowry.
b) Indique cuál es el par conjugado en cada caso.

Solución

a) *Según la teoría de Brönsted-Lowry, $(CH_3)_2NH_2^+$ y HCOOH se comportan como ácidos puesto que, en disolución, ambos pueden ceder un H^+ dando respectivamente $(CH_3)_2NH$ y $HCOO^-$. Tal como se deduce de los siguientes equilibrios:*

$$(CH_3)_2NH_2^+ + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH + H_3O^+.$$
$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+.$$

El ion HS^- puede actuar como ácido cediendo un H^+ o como base aceptando un H^+. Tal como se observa en los siguientes equilibrios:

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+.$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-.$$

El NaOH actúa siempre como base, ya que al generar iones hidroxilo éstos aceptan protones.

b) *Como se deduce de los equilibrios expuestos los pares conjugados en cada caso son: para el ion dimetilamonio, $(CH_3)_2NH_2^+$, la dimetilamina, $(CH_3)_2NH$, y para ácido fórmico, HCOOH, el ion formiato, $HCOO^-$.*
Para el ion HS^-, cuando actúa como ácido, su base conjugada es el ion sulfuro S^{2-} y cuando actúa como base, su ácido conjugado es el H_2S.
El ácido conjugado del OH^- es el agua H_2O.

Cuestión 13

Justifique si las siguientes afirmaciones son correctas:

a) El ion HSO_4^- puede actuar como ácido según la teoría de Arrhenius.
b) El ion CO_3^{2-} es una base según la teoría de Brönsted-Lowry.

Solución

a) ***Correcta.*** *El ion HSO_4^- puede actuar como ácido según la teoría de Arrhenius, puesto que en disolución acuosa puede ceder un protón.*

b) ***Correcta****. El ion CO_3^{2-} es una base, según la teoría de Brönsted-Lowry, puesto que, en disolución acuosa, puede aceptar un protón generando HCO_3^-.*

Cuestión 14

De acuerdo con la teoría de Brönsted-Lowry, indique cuáles de las siguientes especies: HSO_4^-, HNO_3, S^{2-}, NH_3, H_2O y H_3O^+.
a) Actúan sólo como ácido.
b) Actúan sólo como base.
c) Actúan como ácido y base.

Solución

a) HNO_3 y H_3O^+.
b) S^{2-} y NH_3.
c) HSO_4^- y H_2O.

En las cuestiones anteriores 2, 3, 11 y 12 se encuentran los equilibrios de estas especies en disolución acuosa.

Cuestión 15

Se tienen disoluciones acuosas de concentración 0'1 M de los siguientes compuestos: NH_3, KNO_3, NH_4Cl y HNO_3.
a) Ordénelas según el valor creciente de su pH. Razone la respuesta.
b) Indique si se puede formar con algunas de ellas una disolución reguladora de pH.

Solución

a) $pH(HNO_3) < pH(NH_4Cl) < pH(KNO_3) < pH(NH_3)$.
El ácido nítrico es un ácido muy fuerte que está totalmente disociado cuando está en disolución, por lo tanto tendrá el pH más bajo, ya que a igualdad de concentraciones es el que genera mayor concentración de protones en disolución acuosa.

El cloruro amónico tiene pH ácido debido a la formación de iones H_3O^+ por la hidrólisis del ion amonio según la reacción: $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$, reacción que no está totalmente desplazada hacía la derecha, ya que es un ácido débil.
La disolución de la sal KNO_3 origina un pH neutro ya que ambos iones proceden de ácido y base fuertes y no reaccionan con el agua (K^+ y NO_3^-).
El NH_3 es una base débil ya que en disolución acepta protones, dando lugar al aumento de la concentración de los iones OH^-.

b) Se puede formar una disolución reguladora con NH_3 y NH_4Cl, puesto que al tener un par formado por una base débil y su ácido conjugado, muestra una cierta resistencia a la variación del pH de la disolución cuando se adiciona una pequeña cantidad de ácido o base fuertes a la misma.

Cuestión 16

Razone que ocurrirá con el pH cuando:
a) Se añade agua a una disolución de un ácido fuerte.
b) Se añade agua a una disolución de base fuerte.

Solución

a) Al añadir agua a una disolución de un ácido fuerte, éste se diluye por lo que la concentración de protones procedentes de la disociación del ácido también disminuirá y en consecuencia el pH aumentará.

b) Por el contrario si se añade agua a la disolución de una base fuerte, la concentración de ésta disminuye, es decir, disminuye $[OH^-]$, por lo que $[H^+]$ aumenta y en consecuencia el pH disminuría.

Cuestión 17

Explique cuál o cuáles de las siguientes especies químicas, al disolverse en agua, formará disoluciones con pH menor que siete.
a) H_3AsO_4
b) Na_2CO_3
c) $(NH_4)_2SO_4$.

Solución

a) *H_3AsO_4 (ácido arsénico) formará una disolución de pH menor que 7, ya que se trata de un ácido que al disociarse generará iones H_3O^+ según el proceso:*

$$H_3AsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H_3O^+.$$

b) *Na_2CO_3 formará una disolución de pH mayor que 7. Al disolverse la sal, los iones $CO_3^=$ se hidrolizan generando iones OH^- según la reacción:*

$$H_2O + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-.$$

c) *$(NH_4)_2SO_4$ formará una disolución de pH menor que 7. Puesto que se disuelve en agua y se disocia totalmente, según:*

$$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2\ NH_4^+ + SO_4^{2-}.$$

El ion sulfato presenta prácticamente nula reactividad con el agua ya que su ácido conjugado es fuerte.

El ion amonio se hidroliza con el agua generando protones, según la reacción:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+.$$

Cuestión 18

En 500 ml, de una disolución acuosa 0'1 M de NaOH. Estime:

a) La concentración de iones OH^-.
b) La concentración de iones H_3O^+.
c) El pH de la disolución.

Solución

a) *Puesto que es una base fuerte, completamente disociada en agua, la concentración de iones OH^- es igual a 0'1 M, independientemente del volumen que se tenga de disolución.*

b) *Teniendo en cuenta el producto iónico del agua $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ a 25 ºC, la concentración de iones H_3O^+ será igual a 10^{-13} M.*

c) *El pH de la disolución será igual a 13, ya que $pH = -\log[H^+] = -\log 10^{-13} = -(-13) = 13$*

Cuestión 19

En 300 mL de una disolución acuosa 0’1 M de HCl. Estime:
a) La concentración de H_3O^+.
b) La concentración de OH^-.
c) El pOH de la disolución.

Solución

a) El HCl es una ácido muy fuerte que está totalmente disociada, por tanto: $[H^+] = 0'1M$, independientemente del volumen que se tenga de disolución.

b) Puesto que, $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, sustituyendo tenemos $0'1 \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ y de aqui $[OH^-] = 10^{-13}$ M

c) $pOH = -\log [OH^-]$; $pOH = 13$

Cuestión 20

De los ácidos débiles, benzoico (C_6H_5COOH) y cianhídrico (HCN), el primero es más fuerte que el segundo.
a) Escriba sus reacciones de disociación en agua explicando cuáles son sus bases conjugadas.
b) Indique razonadamente cuál de las dos bases conjugadas es la más fuerte.

Solución

a) $C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$
$C_6H_5COO^-$ es la base conjugada del ácido C_6H_5COOH

$HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+$
CN^- es la base conjugada del ácido HCN.

b) Cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada. En consecuencia, si el ácido benzoico es más fuerte que el ácido cianhídrico, su base conjugada será más débil que la base conjugada del ácido cianhídrico.

Cuestión 21

De las bases débiles $(CH_3)_3N$ (trimetilamina) y C_5H_5N (piridina), la primera es más fuerte que la segunda.
a) Escriba sus reacciones de disociación en agua, especificando cuáles son sus ácidos conjugados.
b) Indique razonadamente cuál de los dos ácidos conjugados es el más fuerte.

Solución

a) $(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^-$
$(CH_3)_3NH^+$ es el ácido conjugado de $(CH_3)_3N$.

$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$
$C_5H_5NH^+$ es el ácido conjugado de C_5H_5N.

b) *Cuanto más fuerte es una base, más débil es su ácido conjugado. En consecuencia, si la trimetilamina es más fuerte que la piridina, su ácido conjugado (ion trimetilamonio) será más débil que el ácido conjugado de la piridina (ion piridium o piridinio).*

Cuestión 22

Razone la veracidad o falsedad de las siguientes afirmaciones:
a) A igual molaridad, cuanto más débil es un ácido menor es el pH de sus disoluciones.
b) A un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil.
c) No existen disoluciones diluidas de un ácido fuerte.

Solución

a) ***Falso***. *Se trata justamente del efecto contrario. Cuanto más débil es un ácido menos se disociará en disolución, por lo que existirá menor concentración de protones y el pH será mayor.*

b) ***Verdadero***. *Un ácido fuerte tiende a ceder protones, por lo tanto su base conjugada tendrá poca o muy poca tendencia a aceptarlos.*

c) ***Falso***. *Los ácidos y las bases fuertes y débiles se pueden diluir tanto como sea necesario.*

Cuestión 23

a) ¿Qué significado tienen los términos fuerte y débil referidos a un ácido o a una base?
b) Si se añade agua a una disolución de pH = 4, ¿qué ocurre con la concentración de H_3O^+?

Solución

a) Los términos fuerte y débil se refieren a la mayor o menor tendencia a ceder protones (en un ácido) o a aceptarlos (en una base) cuando están en disolución.

b) Al añadir agua a una disolución de un ácido, éste se diluye, es decir su concentración disminuye, por lo que la concentración de protones disminuye también y, en consecuencia, el pH aumenta.

Cuestión 24

En dos disoluciones de la misma concentración de dos ácidos débiles monopróticos HA y HB, se comprueba que $[A^-]$ es mayor que $[B^-]$. Justifique la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:
a) El ácido HA es más fuerte que HB.
b) El valor de la constante de disociación del ácido HA es menor que el valor de la constante de disociación de HB.
c) El pH de la disolución del ácido HA es mayor que el pH de la disolución del ácido HB.

Solución

a) ***Verdadero****. Si $[A^-] > [B^-]$ indica que HA está más disociado que HB, y por lo tanto HA es más fuerte que HB.*

b) ***Falso****. Si HA está más disociado que HB, a la misma concentración, significa que la constante de disociación de HA es mayor que la de HB.*

c) ***Falso****. Para una misma concentración inicial de ambos ácidos, HA está más disociado que HB, es decir, HA es más fuerte que HB (HA genera una concentración de protones mayor que la generada por HB) y en consecuencia, el pH correspondiente a HA es menor: $pH_{HA} < pH_{HB}$.*

Cuestión 25

a) El pH de una disolución de un ácido monoprótico (HA) de concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M es 2'3. ¿Se trata de un ácido fuerte o débil? Razone la respuesta.
b) Explique si el pH de una disolución acuosa de NH_4Cl es mayor, menor o igual a siete.

Solución

a) pH = 2'3, $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2'3} = 5 \cdot 10^{-3}$ M. Se observa que $[HA]_{inicial} = [H^+]_{equilibrio}$, por lo tanto la disociación del ácido es total. Se trata de un ácido fuerte.

b) El pH de una disolución de NH_4Cl es menor que siete debido a que la sal está totalmente disociada en agua dando iones cloruro y amonio. Éste sufre un proceso de hidrólisis en el que se generan iones H_3O^+. Véase la cuestión 17.

Cuestión 26

Considere cuatro disoluciones A, B, C y D caracterizadas por:
A: pH = 4 ; B: $[OH^-] = 10^{-14}$; C: $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M; D: pOH =5.
a) Ordénelas de menor a mayor acidez.
b) Indique cuáles son ácidas, básicas o neutras.

Solución

a) D < C <A < B

D (pOH = 5; pH = 9) < C ($[H^+] = 10^{-7}$; pH = 7) < A (pH = 4) < B ($[OH^-] = 10^{-14}$; pOH = 14; pH = 0)

b) Ácidas: A y B
Neutra: C
Básica: D

Cuestión 27

Considere cinco disoluciones A, B, C, D y E caracterizadas por:
A: 50 mL, pH = 2; B: 100 mL, $[H_3O^+] = 10^{-4}$ M; C: 75 mL, $[OH^-] = 10^{-8}$; D: 10 mL, $[H_3O^+] = 10^{-2}$; E: 200 mL, pOH = 3.

a) Ordénelas de menor a mayor basicidad.
b) Indique cuáles son ácidas, básicas o neutras.

Solución

a) El orden creciente del pH de los valores de las disoluciones proporciona el orden creciente de basicidad
A (pH = 2) = D ($[H^+] = 10^{-2}$; pH = 2) < B ($[H^+] = 10^{-4}$; pH = 4) < C ($[OH^-] = 10^{-8}$; pOH = 8; pH = 6) < E (pOH = 3 ; pH = 11)

b) Ácidas: A, B , D y C.
Básicas: E.

Cuestión 28

Si se mezclan y homogeneizan los pares de disoluciones que se indican ¿cuál sería el pH de las disoluciones resultantes?
a) 10 mL de disolución a pH = 2 y 90 mL de agua pura.
b) 1 mL de disolución a pH = 11 y 99 mL de agua pura.

Solución

a) pH = 2 ; $[H^+] = 10^{-2}$ M. Se trata de una dilución de la disolución ácida, por tanto:

$[H^+]_{final}$ = 0'0 10 L · 10^{-2} M / 0'100 L = 10^{-3} M y de aquí:
pH = - log $[H^+]$ = - log 10^{-3} = 3.

b) El otro caso se resuelve de manera análoga.

pH = 11; pOH = 3; $[OH^-]_{final}$ = 0'00 1 L · 10^{-3} M / 0'100 L = 10^{-5} M ;
pOH = - log 10^{-5} = 5; pH = 9.

Cuestión 29

Indique, razonadamente, el carácter ácido, básico o neutro que presentarán las disoluciones de las siguientes sales:
a) HCOONa
b) K_2CO_3

Solución

Las dos sales se disocian completamente al disolverse en agua.

a) $HCOONa \rightarrow HCOO^- + Na^+$
El ion Na^+ no reacciona con el agua, mientras que el ion formiato sí lo hace generando ácido fórmico y OH^-, según la reacción:
$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$
Este proceso de hidrólisis implica un aumento de la concentración de OH^-, por lo que el pH aumenta (la disolución se hace más básica).

b) $K_2CO_3 \rightarrow 2\ K^+ + CO_3^{2-}$
El ion K^+ no reacciona con el agua, mientras que el ion carbonato sí lo hace generando bicarbonato y grupos OH^-, según la reacción:
$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$
El pH de la disolución es > 7, por lo que tiene carácter básico.

Cuestión 30

Indique razonadamente, si el pH de las disoluciones acuosas de las especies químicas siguientes, es mayor, menor o igual a 7:
a) N_2H_4
b) $CaCl_2$

Solución

a) *La disolución acuosa de la hidracina se puede representar:*
$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$
En el proceso se generan iones OH^- que son los responsables del aumento del pH por encima de 7.

b) *La sal $CaCl_2$ se disocia totalmente en disolución:*
$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$
Ambos iones proceden de una base y de un ácido fuertes y no reaccionan (no se hidrolizan) con el agua, por lo que el pH de la disolución es igual a 7.

Cuestión 31

a) Al disolver una sal en agua, ¿se puede obtener una disolución de pH básico? Razone la respuesta y ponga un ejemplo.

b) ¿Y de pH ácido? Razone la respuesta y ponga un ejemplo.

Solución

a) Al disolver una sal en agua, se puede obtener una disolución de pH básico siempre que la sal proceda de un ácido débil y una base fuerte, como por ejemplo HCOONa.
Para más detalles, véase la cuestión 29.

b) Para que la disolución tenga pH ácido, es necesario disolver en agua una sal procedente de un ácido fuerte y una base débil, como por ejemplo NH_4Cl.
La sal se disocia por completo al disolverse en agua. El ion Cl^- no reacciona con el agua ya que procede de un ácido fuerte (HCl), mientras que el ion amonio reacciona generando amoniaco y grupos H_3O^+:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$$

Cuestión 32

Escriba la reacción de hidrólisis de las siguientes sales e indique si el pH resultante será ácido, básico o neutro:

a) KCN
b) $CsNO_3$
c) NH_4Br

Solución

a) La sal se disocia por completo en agua. El ion K^+ no reacciona con el agua, mientras que sí lo hace el ion cianuro, el cual se hidroliza generando ácido cianhídrico e iones hidroxilos, por lo que el pH de la disolución será básico.

$$KCN \longrightarrow K^+ + CN^-$$
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

b) El nitrato de cesio se disocia por completo, pero no sufre hidrólisis ya que el anión (NO_3^-) y el catión (Cs^+) proceden de un ácido fuerte (HNO_3) y de una base fuerte (CsOH), respectivamente, por lo que no reaccionan con el agua.

c) El NH_4Br se disocia por completo generando iones Br^- que, al proceder de un ácido fuerte (HBr) no sufre la hidrólisis, mientras que los iones NH_4^+ al reaccionar con el H_2O ceden un protón, originando un pH ácido:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Cuestión 33

a) Escriba el equilibrio de hidrólisis del ion amonio (NH_4^+), identificando en el mismo las especies que actúan como ácido o como base de Brönsted.
b) Razone cómo variará la concentración de ion amonio al añadir una disolución de NaOH.
c) Razone cómo variará la concentración de ion amonio al añadir una disolución de HCl.

Solución

a) *NH_4^+ + H_2O $\rightleftharpoons$ NH_3 + H_3O^+. El ácido es el ion NH_4^+, su base conjugada es el NH_3. El H_2O es la base y el H_3O^+ es el ácido conjugado.*

b) *NH_4^+ + NaOH $\rightleftharpoons$ NH_3 + H_2O + Na^+. Al añadir NaOH, la concentración de ion amonio disminuye debido a la formación de amoniaco.*

c) *NH_4^+ + H_2O $\rightleftharpoons$ NH_3 + H_3O^+. Al añadir HCl se produce un aumento de la concentración de protones, por lo que el equilibrio de desplazará hacia la izquierda, aumentando la concentración de ion amonio.*

Cuestión 34

Se preparan disoluciones acuosas de las siguientes sales:
a) $SrCl_2$
b) NH_4ClO_4
c) Li_2CO_3
Indique razonadamente el carácter ácido, básico o neutro de las mismas.

Solución

a) *La sal $SrCl_2$ se disocia totalmente en disolución:*
$SrCl_2$ → Sr^{2+} + $2Cl^-$
Ambos iones proceden de una base y de un ácido fuertes y no reaccionan (no se hidrolizan) con el agua, por lo que el pH de la disolución es igual a 7

b) *El NH_4ClO_4 se disocia por completo:*
NH_4ClO_4 → NH_4^+ + ClO_4^-
Se generan iones ClO_4^- que, al proceder de un ácido muy fuerte ($HClO_4$) no sufre la hidrólisis, pero los iones NH_4^+ si reaccionan con el H_2O cediendo protones y originando un pH ácido:
NH_4^+ + H_2O $\rightleftharpoons$ NH_3 + H_3O^+

c) *El Li_2CO_3 se disocia por completo cuando se disuelve en agua:*
$Li_2CO_3 \rightarrow 2\ Li^+ + CO_3^{2-}$
Esta sal dará lugar a una disolución de pH mayor que 7. El Li^+ no reacciona al disolverse la sal, pero los iones CO_3^{2-} se hidrolizan generando iones OH^- según la reacción:
$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$.

Cuestión 35

Algunas sales al disolverse en agua originan disoluciones ácidas, otras disoluciones básicas y otras disoluciones neutras.

a) Justifique este comportamiento.
b) Escriba las ecuaciones químicas correspondientes a la disolución en agua de las sales $CsNO_3$; CH_3COOLi; NH_4Br.

Solución

a) *Si consideramos que la sal hipotética AB se disocia por completo cuando se disuelve en disolución acuosa, según:*

$$BA \rightarrow B^+ + A^-$$

El pH de la disolución de la sal dependerá del grado de hidrólisis:

- *Sal de ácido fuerte y base débil:* $B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$

  El pH de la disolución de la sal es menos que 7.

- *Sal de ácido débil y base fuerte:* $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$

  El pH de la disolución de la sal es mayor que 7.

- *Sal de ácido y base fuertes: La sal no experimenta hidrólisis. El pH de la disolución de la sal es igual a 7.*

- *Sal de ácido y base débiles: En este caso, el pH de la disolución de la sal dependerá del valor de las constantes de los ácidos o bases de los que proceden.*

b) El nitrato de cesio se disocia por completo:

$$CsNO_3 \rightarrow Cs^+ + NO_3^-$$

pero no sufre hidrólisis ya que el anión (NO_3^-) y el catión (Cs^+) proceden de un ácido fuerte (HNO_3) y de una base fuerte (CsOH) respectivamente y no reaccionan con el agua.

La sal acetato de litio se disocia completamente. El ion acetato se hidroliza generando ácido acético e iones hidroxilo, por lo que el pH de la disolución será básico:

$$CH_3COOLi \rightleftharpoons CH_3COO^- + Li^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

El NH_4Br se disocia por completo generando iones Br^- que, al proceder de un ácido fuerte (HBr) no sufre la hidrólisis, y los iones NH_4^+ que al reaccionar con el H_2O ceden un protón, originando un pH ácido:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Cuestión 36

La fenolftaleína es un indicador ácido-base que cambia de incoloro a rosa en el intervalo de pH 8 (incoloro) a pH 9'5 (rosa). Qué color presentará el indicador en las siguientes disoluciones:

a) Una disolución acuosa de nitrato de amonio, NH_4NO_3

b) Una disolución de NaOH 10^{-3} M.

Razone las respuestas.

Solución

a) Cuando se añade una disolución acuosa de NH_4NO_3 a la disolución que contiene el indicador coloreado se forma una disolución transparente e incolora, ya que el nitrato de amonio tiene carácter ácido ($pH < 7$), y por tanto al ser el pH inferior a 8 el indicador sigue incoloro.

b) Al ser $[OH^-] = 10^{-3}$, el pOH será igual a 3 y en consecuencia el pH será 11, por lo tanto la disolución tendrá coloración rosada, ya que es superior al pH = 9'5 en el que indicador toma visiblemente el color rosa.

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Problema 1

Calcule el pH de una disolución 0'1 M de:
a) Hidróxido de calcio.
b) Ácido nítrico.
c) Cloruro de calcio.
Justifique las respuestas.

Solución

a) *Se trata de la disolución de una base fuerte, por lo que está totalmente disociada. Cada mol de* $Ca(OH)_2$ *da lugar a dos moles de* OH^-,

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$$

Si se considera que $[Ca(OH)_2]_{inicial} = 2\,[OH^-]_{equilibrio}$ *se puede escribir* $[OH^-] = 2 \cdot 0'1 = 0'2$ M *y sustituyendo en el producto iónico del agua:*

$$[H^+] \cdot 0'2 = 10^{-14}$$

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-14}$$

$$pH = -\log [H^+] = 13'3$$

b) *Este caso se refiere a una disolución de un ácido fuerte, que en medio acuoso se disocia totalmente:*

$$HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+$$

se puede considerar que $[H^+] = [HNO_3]_{inicial} = 0'1$ M, *por lo tanto,* $pH = -\log 0'1 = 1$.

c) *El cloruro de calcio es una sal que procede de un ácido fuerte (HCl) y una base fuerte* ($Ca(OH)_2$), *que es soluble en agua y que al disociarse en agua sus iones no reaccionan con el* H_2O.
Disociación de la sal: $CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\,Cl^-$

$$Ca^{2+} + H_2O \rightleftharpoons \text{no hay reacción}$$

$$Cl^- + H_2O \rightleftharpoons \text{no hay reacción}$$

El pH será entonces el que origina la propia disociación del agua pH = 7.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Como $[H^+] = [OH^-]$ *sustituyendo en* $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, *se tiene que* $[H^+] = 10^{-7}$ M, *y de aquí* pH = 7.

Problema 2

a) Calcule los gramos de NaOH que se necesitan para preparar 250 mL de una disolución acuosa de pH = 13.
b) Describa el material necesario y el procedimiento a seguir para preparar la disolución de NaOH.

Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23.

Solución

a) *El NaOH es una base fuerte que se disuelve completamente en agua y se disocia totalmente. Si el pH = 13, $[H^+] = 10^{-13}$ M, con lo que a partir de K_W se obtiene $[OH^-]$ = 0'1 M. Por lo que $[OH^-]_{equilibrio} = [NaOH]_{inicial}$.*
Por tanto [NaOH] = 0'1 M con lo que la cantidad necesaria de NaOH para preparar la disolución será:

$$[NaOH] = \frac{\dfrac{x\ g}{40\ g \cdot mol^{-1}}}{0'25\ L} = 0'1\ M \qquad \text{por tanto} \qquad x = 1\ g \text{ de NaOH.}$$

donde 40 g · mol^{-1} es la masa molecular de la sosa (23 + 16 + 1 = 40) y x es la cantidad necesaria para preparar la disolución en esas condiciones.

b) *Material necesario para la preparación de la disolución de NaOH:*

Balanza, pesasustancias, espátula, frasco lavador con agua destilada, pipeta Pasteur o cuentagotas (gotero), matraz aforado de 250 mL.

Procedimiento para la preparación de la disolución:

Se pesa, con ayuda de la espátula en el pesasustancias, 1 g de NaOH y se transfiere el sólido al matraz aforado. Se disuelve el sólido en agua destilada y se ayuda a su disolución mediante la agitación del matraz. Se enrasa con agua destilada hasta los 250 mL con ayuda de un frasco lavador. Al enrasar ha de coincidir la tangente del menisco del líquido con la marca del aforo. Se facilita la exactitud del enrase si se utiliza al añadir las últimas gotas de agua destilada una pipeta Pasteur o un cuentagotas (gotero).

Problema 3

a) Calcule el pH de 100 mL de disolución obtenida al disolver en agua 4’5 g de hidróxido de bario octahidratado.
b) Describa el material de laboratorio necesario y el procedimiento adecuado para preparar la disolución.

Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Ba = 127’3.

Solución

a) Primero se calcula la molaridad de la disolución de hidróxido de bario. Para ello, se tiene en cuenta que el sólido (hidróxido) que se pesa contiene agua de cristalización (agua situada en la red cristalina).

Mm $Ba(OH)_2$ = 161’3 g · mol^{-1}

Mm $Ba(OH)_2 \cdot 8(H_2O)$ = 305’3 g · mol^{-1}

Si 305’3 g de hidróxido hidratado contienen 161’3 g de hidróxido anhidro, 4’5 g de hidróxido hidratado contendrán 2’38 g de hidróxido anhidro.

La molaridad de la base será entonces:

$$M = \frac{\dfrac{2'38\,g}{161'3\,g \cdot mol^{-1}}}{0'1\,L} = 0'148\,M$$

La disociación completa de la base muy fuerte genera por cada mol de hidróxido dos moles de OH^-:

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$

0’148 moles de $Ba(OH)_2$ por litro dan lugar a 2 · 0’148 = 0’296 moles de OH^- por litro, es decir $[OH^-]$ = 0’295 M, y teniendo en cuenta el producto iónico del agua:

$$[H^+] \cdot 0'296 = 10^{-14}$$
$$[H^+] = 3'39 \cdot 10^{-14}$$
$$pH = -\log [H^+] = 13'5$$

b) Material de laboratorio necesario para preparar la disolución de $Ba(OH)_2$:

Balanza, pesasustancias, espátula, frasco lavador con agua destilada, pipeta Pasteur o cuentagotas (gotero), matraz aforado de 100 mL.

Procedimiento para la preparación de la disolución:

Se pesa, con ayuda de la espátula en el pesasustancias, 4’5 g de $Ba(OH)\cdot 8H_2O$ y se transfiere el sólido al matraz aforado. Se disuelve el sólido en agua destilada y se ayuda a su disolución mediante la agitación del matraz. Se

enrasa con agua destilada hasta los 100 mL con ayuda de un frasco lavador. Al enrasar ha de coincidir la tangente del menisco del líquido con la marca del aforo. Se facilita la exactitud del enrase si se utiliza al añadir las últimas gotas de agua destilada una pipeta Pasteur o un cuentagotas (gotero).

Problema 4

a) ¿Cuál es el pH de 50 mL de una disolución de HCl 0'5 M?
b) Si añadimos agua a los 50 mL de la disolución anterior hasta alcanzar un volumen de 500 mL, ¿cuál será el nuevo pH?

Solución:

a) *Se trata de un ácido muy fuerte, que está totalmente disociado, por lo que* $[HCl]_{inicial} = [H^+]_{equilibrio}$ *= 0'5 M. El pH = -log* $[H^+]$ *= - log 0'5 = 0'3.*

b) *Al añadir agua, la disolución se diluye (la concentración de* H^+ *disminuye).*

Teniendo en cuenta que la masa es constante, el número de moles de protones de la disolución inicial será 0'5 M · 0'05 L = 2'5 · 10^{-2} *moles y puesto que el volumen final es 0'5 L, se tiene que M = 0'025 moles/ 0'5 L = 0'05 moles / L = 0'05 M.*

De aquí que pH = - log 0'05 = 1'3.

Como puede comprobarse de la comparación de los valores de pH de los apartados a) y b) la dilución disminuye la concentración de protones y por tanto aumenta el pH.

Problema 5

a) ¿Cuál es el pH de 50 mL de una disolución 0'1 M de NaOH?
b) ¿Cuál será el pH de la disolución que resulta al añadir agua a la anterior hasta que el volumen resultante sea diez veces mayor?
c) ¿Cuál será el pH de 100 mL de una disolución 0'01 M de HCl?

Solución

a) *Se trata de una base fuerte que al disolverse en agua está totalmente disociada, por lo tanto:*

$[NaOH]_{inicial} = [OH^-]_{equilibrio}$ = 0'1 M y de aquí pOH = -log $[OH^-]$ = -log 0'1 = 1

puesto que pH + pOH = 14; pH = 13.

b) *Volumen de la disolución final: 50 · 10 = 500 ml.*

La disolución se ha diluido diez veces.

Si llamamos "x" a la concentración final de la disolución de NaOH, se tiene:

0'500 L · x mol·L^{-1} =0'0 50 L · 0'1 mol · L^{-1}, de donde x = 0'01 moles · L^{-1}.

Por otro lado, como ya se ha visto $[NaOH]_{inicial} = [OH^-]_{equilibrio}$ = 0'01 M,

por tanto pOH = - log $[OH^-]$ = - log 0'01 = 2

y de aquí pH + pOH = 14, por tanto, pH + 2 = 14 y pH = 12.

c) *Es un ácido fuerte que se disocia totalmente, por lo tanto:*

$[HCl]_{inicial} = [H^+]_{equilibrio}$ = 0'01M, con lo que pH = -log $[H^+]$ = -log 0'01 = 2.

Problema 6

Se dispone de 80 mL de una disolución acuosa de NaOH 0'8 M. Calcule:

a) El volumen de agua que hay que añadir para que la concentración de la nueva disolución sea 0'5 M. Suponga que los volúmenes son aditivos.

b) El pH de la disolución 0'5 M.

Solución

a) *Sea "V" el volumen de agua que hay que añadir, entonces puesto que 80 mL = 0'08 L, tenemos (0'08 + V) L · 0'5 M = 0'08 L · 0'8 M, de donde V = 0'048 L = 48 mL.*

b) *Si [NaOH] = 0'5 M tenemos que $[OH^-]$ = 0'5 M, entonces pOH = - log $[OH^-]$ = - log 0'5 = 0'30, y puesto que pH + pOH = 14, llegamos a pH +0'3 = 14 y pH = 13'7.*

Problema 7

Se mezclan 200 mL de una disolución 1 M de hidróxido de sodio con 150 mL de disolución 0'5 M de dicha base. Calcule:

a) La concentración, en gramos por litro, de la disolución resultante.
b) El pH de la misma.

Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23

Solución

a) *Primero, se calcula el número de moles de hidróxido sódico de cada disolución por separado. Por tanto, 0'200 L · 1 mol ·mL^{-1} = 0'200 moles en la primera disolución y 0'150 L · 0'5 moles ·mL^{-1} =0'0 75 moles en la segunda.*

En la mezcla de ambas disoluciones habrá en total:

0'200 + 0'075 = 0'275 moles.

La masa molecular de NaOH es 23 + 16 + 1 = 40 g · mol^{-1}, por lo que el número de gramos totales será: 0'275 moles · 40 g · mol^{-1} = 11 g. El volumen total es 0'200 + 0'150 = 0'350 L. A partir de ambos se puede calcular la concentración de la disolución mezclada por medio de:

$$\frac{11\,\text{g}}{0'350\,\text{L}} = 31'43\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$$

b) *Se calcula la concentración molar de la disolución mezclada, que contiene 31'43 g · L^{-1} de hidróxido de sodio. Del apartado anterior sabemos que la masa total de hidróxido en la disolución final es de 0'275 moles. El volumen final es 0'350 L. Por consiguiente la molaridad es:*

[NaOH] = 0'275 moles / 0'350 L = 0'79 M

Como se trata de una base fuerte, soluble en agua y que está totalmente disociada según: $NaOH \rightarrow Na^{+} + OH^{-}$
Por tanto, se considera que: $[NaOH]_{inicial} = [OH^{-}]_{equilibrio}$ = 0'79 M. Por tanto, pOH = -log $[OH^{-}]$ = - log 0'79 = 0'1, y puesto que pH + pOH = 14, se llega a pH = 14 - 0'1 = 13'9.

Problema 8

a) Calcule los gramos de ácido acético CH_3COOH que se deben disolver en agua para obtener 500 mL de una disolución que tenga un pH = 2'72.

b) Describa el material y el procedimiento a seguir para preparar la disolución anterior.

Datos. $K_a = 1'8 \cdot 10^{-5}$. Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16.

Solución

a) Puesto que pH = 2'72; $[H^+] = 1'9 \cdot 10^{-3}$. El ácido acético es un ácido débil que se disocia parcialmente, según el equilibrio:

	CH_3COOH	$\leftrightarrows$	CH_3COO^-	+	H^+
Inicialmente la concentración será:	c		0		0
se transforman:	-x		x		x
en el equilibrio:	c-x		x		x

En el equilibrio se cumple:
$[H^+] = [A^-] = x = 1'9 \cdot 10^{-3}$ M
y de aquí $[CH_3COOH] = (c - 1'9 \cdot 10^{-3})$ M.

Si se sustituyen los valores de estas concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio se puede calcular c. Cuya expresión se simplifica si se aproxima $[CH_3COOH] = (c - 1'9 \cdot 10^{-3}) \cong c$*, con lo que llegamos a*

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{c} = \frac{(1'9 \cdot 10^{-3})^2}{c} = 1'8 \cdot 10^{-5}$$

y despejando c, queda c = 0'2 moles $\cdot$ *litro*$^{-1}$ *= 0'2 M.*

Puede comprobarse que como x es menor que el 5 % de c, el error introducido en los cálculos es despreciable. Por lo tanto, la simplificación es correcta.

Por otro lado, puesto que en 0'5 litros existen 0'5 L · 0'2 M = 0'1 moles de CH_3COOH*, y como su masa molecular es igual a 60 g ·* mol^{-1} *(masa molecular del ácido acético = 12 + 3 + 12 + 32 + 1 = 60 g ·* mol^{-1}*), se llega a que el número de gramos de ácido acético viene dado por 60 g·* mol^{-1} *· 0'1 mol = 6 g de* CH_3COOH*.*

b) Material necesario para la preparación de la disolución de CH_3COOH*:*

Perilla succionadora o succionador de émbolo para llenar la pipeta, pipeta graduada (o pesasustancias y balanza), matraz aforado de 500 mL, embudo, frasco lavador con agua destilada, pipeta Pasteur o cuentagotas, varilla.

Procedimiento para preparar la disolución:

La disolución de un ácido en agua requiere que el ácido, si es líquido, se añada sobre el agua muy lentamente, y agitando para evitar elevaciones excesivas de temperatura, ya que el calor de dilución puede llegar a ser muy grande y dar lugar a la ebullición de la disolución, como en el caso del ácido sulfúrico.

El ácido acético concentrado es un líquido (ácido acético glacial). Por tanto, a partir de los datos de densidad y riqueza del frasco que contiene el ácido acético, se determina el volumen correspondiente a los 6 g de ácido, si se va a extraer el volumen de ácido necesario para la preparación. Puede también pesarse la cantidad de líquido ácido. En el caso de optar por tomar una alícuota del volumen correspondiente del ácido se hace con una pipeta graduada, que previamente se rellena por medio del succionador de émbolo; en el caso de tomar el volumen por medio de la pesada, se hace en un pesasustancias. Este volumen de ácido se adiciona al matraz aforado en el que previamente se ha introducido una cierta cantidad de agua destilada. Una vez introducido el contenido de la pipeta, se enrasa con agua destilada, con ayuda del frasco lavador. Al enrasar ha de coincidir la tangente del menisco del líquido con la marca del aforo. Se facilita la exactitud del enrase si se utiliza al añadir las últimas gotas de agua destilada una pipeta Pasteur o un cuentagotas (gotero).

Problema 9

Cuando se disuelven en agua 2’5 g de ácido un "HA" (monoprótido) hasta alcanzar un volumen de 250 mL, el pH de la disolución es igual a 4. Sabiendo que la masa molecular del ácido es 52’5 g:

a) Calcule la constante de disociación.
b) Describa el material de laboratorio y el procedimiento adecuado para preparar esta disolución.

Solución

a) *Primero, estimamos la concentración molar inicial del ácido*

$$[\mathbf{HA}] = \frac{\textit{moles de ácido}}{\textit{litros de disolución}} = \frac{\dfrac{\mathbf{2'5\ g}}{\mathbf{52'5\ g \cdot mol^{-1}}}}{\mathbf{0'25\ L}} = \mathbf{0'19\ M}$$

Después, evaluamos las concentraciones de los iones disociados del ácido, teniendo en cuenta la expresión de la disociación del ácido:

	HA	⇆	A^-	+	H^+
Inicialmente la concentración será:	0´19		0		0
se transforman:	-x		x		x
en el equilibrio:	0'19 - x		x		x

Puesto que el pH es igual a 4, $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4}$ *M y como* $[H^+] = [A^-] = 10^{-4}$ *M*

La concentracilión de ácido en el equilibrio es: $[HA] = 0'19 - 10^{-4}$ *que podemos aproximar a 0'19.*

Sustituyendo los valores de las concentraciones en el equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio, tenemos

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{(10^{-4})^2}{0'19} = 5'26\cdot 10^{-8}$$

b) Material necesario para preparar la disolución de ácido HA, suponemos que el ácido es una sustancia sólida. Por ejemplo, ácido benzoico (sólido en escamas blancas):

Balanza, pesasustancias o vidrio de reloj, espátula, matraz aforado de 250 mL, embudo si es necesario, frasco lavador con agua destilada, pipeta Pasteur o gotero.

Se añade al pesasustancias el ácido sólido hasta pesar la cantidad requerida. Se trasvasa al matraz directamente si el pesasustancias tiene un vástago en forma de embudo (en caso contrario o en el caso de usar un vidrio de reloj, se echa el sólido en el matraz con ayuda de un embudo situado en la boca del matraz). Una vez introducido el contenido del pesasustancia se añade agua destilada empleando el frasco lavador y se disuelve el ácido, después se enrasa con agua destilada. Al enrasar debe coincidir la tangente del menisco del líquido con la marca del aforo. Se facilita el enrase si se utiliza para las últimas gotas una pipeta Pasteur o un cuentagotas (gotero).

Problema 10

Se añaden 7 g de amoníaco (NH_3) a la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. Calcule:

a) El grado de disociación del amoniaco.
b) El pH de la disolución resultante.

Datos. K_b = 1'8 · 10^{-5}. Masas atómicas: H = 1; N = 14.

Solución:

a) Primero, se calcula la concentración molar de la disolución de NH_3:

$$[NH_3] = \frac{\text{moles de base}}{\text{litros de disolución}} = \frac{\frac{\text{masa de base}}{\text{masa molecular de la base}}}{\text{litros de disolución}} = \frac{\frac{7\ g}{17\ g\ .\ mol^{-1}}}{0'5\ L} = 0'82\ M$$

Considerando ahora el equilibrio de disociación del amoniaco, siendo α el grado de disociación, en tanto por uno:

	NH_3 + H_2O	⇆	NH_4^+	+ OH^-
si inicialmente se tiene 1 mol:	1		0	0
se transforman:	$-\alpha$		α	α
en el equilibrio:	$1-\alpha$		α	α

y teniendo en cuenta que la concentración inicial es c = 0'82 M, las concentraciones en el equilibrio serán las que a continuación se indican:

$[NH_3] = c \cdot (1-\alpha)$

$[NH_4^+] = [OH^-] = c \cdot \alpha$

Y sustituyendo los valores de las concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio, llegamos a la expresión:

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c \cdot (1-\alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0'82 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)} = 1'8 \cdot 10^{-5}$$

si se considera que la disociación es pequeña puede despreciarse α frente a 1, es decir, si $\alpha \to 0$, $(1-\alpha) \to 1$. Como, ya se ha indicado anteriormente, una regla puede considerarse que cuando α sea inferior a 0'05 (criterio del 5 %) puede despreciarse α frente a 1. En este caso, queda

$0'82 \cdot \alpha^2 = 1'8 \cdot 10^{-5}$ *y despejando α, se tiene:*

$$\alpha = \sqrt{\frac{1'8 \cdot 10^{-5}}{0'82}} = 4'68 \cdot 10^{-3}$$

También, se puede calcular el grado de disociación considerando las concentraciones de las distintas especies. Para ello, escribimos el equilibrio en disolución:

	NH_3 + H_2O	⇆	NH_4^+	+	OH^-
inicialmente la concentración será:	0´82		0		0
se transforman:	-x		x		x
en el equilibrio:	0'82 - x		x		x

Sustituyendo las concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0'82 - x} = 1'8 \cdot 10^{-5}$$

Resolviendo la ec. de 2º grado, se tiene que: $x = 3'84 \cdot 10^{-3}$.

El grado de disociación, en tanto por uno, será:

a = concentración disociada/concentración inicial = 0'00384 / 0'82 = 0'00468

Como se observa, se obtiene prácticamente el mismo resultado empleando cualquiera de los dos métodos.

b) *Como* $[OH^-] = c \cdot \alpha$, *sustituyendo:* $[OH^-] = 0'82 \cdot 4'68 \cdot 10^{-3} = 3'84 \cdot 10^{-3}$. *Teniendo en cuenta el producto iónico del agua:* $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ *y sustituyendo* $[OH^-]$ *por su valor numérico, tenemos* $[H^+] \cdot 3'84 \cdot 10^{-3} = 10^{-14}$ *y de aquí* $[H^+] = 2'6 \cdot 10^{-12}$ *y* $pH = -log [H^+] = 11'58$.

Problema 11

A 15 g de ácido acético (CH_3COOH) se añade la cantidad suficiente de agua para obtener 500 mL de disolución. Calcule:

a) El pH de la disolución que resulta.
b) El grado de disociación del ácido acético.

Datos. K_a (CH_3COOH) = $1'8 \cdot 10^{-5}$. Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16.

Solución:

a) *Calculemos la molaridad del ácido. La masa molecular del ácido acético es 60 g · mol^{-1} (12 + 3 + 12 + 32 + 1 = 60) por tanto la concentración molar será*

$$M = \frac{\frac{\text{masa de ácido}}{\text{masa molecular}}}{\text{volumen en litros}} = \frac{\frac{15\ g}{60\ g \cdot mol^{-1}}}{0'5\ L} = 0'5\ M$$

El equilibrio de disociación se expresa por $CH_3COOH \leftrightarrows CH_3COO^- + H^+$

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H^+
inicialmente la concentración será:	0'5	0	0
se transforman:	-x	x	x
en el equilibrio:	0'5 - x	x	x

Si se tiene en cuenta que es un ácido débil: $[CH_3COOH] = c - x \cong c = 0'5\ M$ *y sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio las concentraciones por sus valores llegamos a:*

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0'5} = 1'8 \cdot 10^{-5}$$

de donde $x = 3 \cdot 10^{-3} = [H^+]$ *y* $pH = -\log[H^+] = -\log 3\cdot10^{-3} = 2'52$.

b) *El grado de disociación (α) viene determinado por la relación entre la cantidad de ácido que se disocia y la concentración inicial. Si esta expresión la dejamos tal cual tenemos, el grado de disociación expresado en tanto por uno ($0 \leq \alpha \leq 1$) y si la multiplicamos por cien tenemos el tanto por ciento disociado ($0 \leq \alpha \leq 100$):*

a = 0'003 / 0'5 = 0'006 Grado de disociación

% disociado = (0'003 / 0'5) · 100 = 0'6

Problema 12

A 25ºC, la constante del equilibrio: $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$ es 5'0 · 10^{-4}. Se añaden 7 gramos de metilamina a la cantidad de agua necesaria para obtener 500 mL de disolución. Calcule:

a) El pH de la disolución.
b) El grado de disociación de la metilamina.
Datos. Masas atómicas: H = 1; C = 12; N = 14.

Solución:

a) *Se calcula la concentración molar de la base:*

$$[CH_3NH_2] = \frac{\frac{7\ g}{31\ g \cdot mol^{-1}}}{0'5\ L} = 0'45\ M$$

y considerando el equilibrio de disociación, se tiene:

	CH_3NH_2 + H_2O ⇌	$CH_3NH_3^+$	+ OH^-
inicialmente la concentración será:	*0'45*	*0*	*0*
Se transforman:	*-x*	*x*	*x*
en el equilibrio:	*0'45 - x*	*x*	*x*

si se tiene en cuenta que es una base débil: $[CH_3NH_2] = 0'45 - x \cong c = 0'45$ *se sustituyen las concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio:*

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+] \cdot [OH^-]}{[CH_3NH_2]} = \frac{x^2}{0'45} = 5'0 \cdot 10^{-4} \qquad x = 0'015\ M = [OH^-]$$

pOH = - log [OH⁻] = - log 0'015 = 1'82 y de pH + pOH = 14,

llegamos a pH + 1'8 = 14 y pH = 12'18.

b) *Dado que el grado de disociación viene determinado por la relación entre la concentración de base que se disocia y la concentración inicial de la misma, se tiene:*

$$\alpha = \frac{0'015}{0'45} = 0'033$$

Problema 13

Sabiendo que la constante de disociación (K_a) del ácido benzoico (C_6H_5COOH) tiene un valor de $6'3 \cdot 10^{-5}$, calcule para una disolución 0'01 M del mismo:

a) El pH.
b) El grado de disociación.

Solución

a) *Se trata de un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:*

	C_6H_5COOH $\rightleftharpoons$	$C_6H_5COO^-$ +	H^+
inicialmente:	0'01	0	0
se transforman:	-x	x	x
en el equilibrio:	0'01 - x	x	x

Sustituyendo los valores de las variables que se conocen, y teniendo en cuenta que, en principio, x puede ser despreciable frente a 0'01:

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-]\cdot[H^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{x^2}{0'01} = 6'3\cdot10^{-5}$$ *despejando x, llegamos*

$x = [H^+] = 7'93 \cdot 10^{-4}$ M y de aquí pH = 3'10

Vemos que la simplificación propuesta no es válida ya que $x = 7'93 \cdot 10^{-4}$ *es respecto de 0'01, como se indica:* $7'93 \cdot 10^{-4} > 0'05 \cdot 0'01 = 5 \cdot 10^{-4}$, *por tanto, no debiera haberse despreciado x frente a 0'01. La resolución de la ecuación cuadrática nos da que*

$$x = 7'63 \cdot 10^{-4}\ M = [H^+] \quad y \quad pH = -\log(7'63 \cdot 10^{-4}) = 3'12$$

Como puede verse los resultados no son iguales, aunque son muy similares. Esto es debido a que el valor de x es ligeramente superior al criterio de simplificación.

b) *El grado de disociación viene dado por la relación entre la concentración de ácido disociado y la inicial:*

$$a = (x / c) = 7'63 \cdot 10^{-4} / 0'01 = 7'63 \cdot 10^{-2}$$

Problema 14

En una disolución acuosa de HNO_2 0'2 M, calcule:
a) El grado de disociación del ácido.
b) El pH de la disolución.
Dato. $K_a = 4'5 \cdot 10^{-4}$.

Solución

a) Se trata de un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:

	HNO_2	$\rightleftharpoons$	$NO_2^- +$	H^+
inicialmente:	*0'2*		*0*	*0*
se transforman:	*-x*		*x*	*x*
en el equilibrio:	*0'2 - x*		*x*	*x*

$$K_a = \frac{[NO_2^-] \cdot [H^+]}{[HNO_2]} = \frac{x^2}{0'2-x} = 4'5 \cdot 10^{-4} \qquad x = 9'3 \cdot 10^{-3}$$

Como vemos en este ejemplo no se ha despreciado x frente a 0'2, aunque x es ligeramente inferior al 5 % del valor de 0'2. No obstante, si se hiciera entonces tendríamos

$$K_a = \frac{[NO_2^-] \cdot [H^+]}{[HNO_2]} = \frac{x^2}{0'2} = 4'5 \cdot 10^{-4} \qquad x = 9'5 \cdot 10^{-3}$$

que son valores muy próximos.

El grado de disociación viene dado por la relación entre la concentración de ácido disociado y la inicial.

a = 0'0093 / 0'2 = 0'047 *no usando la simplificación*
a = 0'0095 / 0'2 = 0'048 *usando la simplificación*

Como se deduce de la comparación de ambos resultados, éstos presentan prácticamente el mismo valor de a, aunque existe una ligerísima diferencia que va siendo más notable, cuanto mayor sea la diferencia respecto al 5 % del criterio de simplificación.

Del equilibrio de disociación se tiene: x = $[H^+]$ = 9’5 · 10^{-3} M, con lo que resulta
pH = - log $[H^+]$ = 2’02.

Problema 15

Se preparan 100 mL de disolución acuosa de HF que contienen 0’47 g de este ácido. Calcule:
a) El grado de disociación del ácido fluorhídrico.
b) El pH de la disolución.
Datos. Ka (HF) = 7’2 · 10^{-4}. Masas atómicas: H = 1; F = 19.

Solución

a) *La concentración molar inicial de HF es*

$$[HF] = \frac{\dfrac{\text{masa de ácido (g)}}{\text{masa molecular (g·mol}^{-1})}}{\text{volumen (L)}} = \frac{\dfrac{0'47\ \text{g}}{20\ \text{g·mol}^{-1}}}{0'1\,\text{L}} = 0'235\ M$$

El equilibrio de este ácido débil que se disocia parcialmente es

	HF ⇌	F^- +	H^+
inicialmente:	*0’235*	*0*	*0*
se transforman:	*-x*	*x*	*x*
en el equilibrio:	*0’235 - x*	*x*	*x*

$$K_a = \frac{[F^-]\cdot[H^+]}{[HF]} = \frac{x^2}{0'235} = 7'2\cdot10^{-4}$$ *y de aquí x = 0’013 M*

concentración superior al 5 % y en principio no debiera hacerse la simplicación. Sin embargo, la ecuación cuadrática da un valor de x = 0’013 M. Por tanto, aunque x está un poco por encima del criterio de simplificación, éste es válido.
El grado de disociación viene dado por la relación entre la concentración de ácido disociado y la inicial.

a = 0’013 / 0’235 = 0’055

b) *A partir del equilibrio de disociación, se tiene:*

$x = [H^+] = 0'013$ M y de aqui pH = - log $[H^+]$ = - log 0'013 = 1'89.

Problema 16

En una disolución acuosa 0'01 M de ácido cloroacético ($ClCH_2COOH$), éste se encuentra disociado en un 31%. Calcule:
a) La constante de disociación del ácido.
b) El pH de esa disolución

Solución

a) *El ácido cloroacético es un ácido débil que se disocia parcialmente según el equilibrio:*

$$ClCH_2COOH \rightleftharpoons ClCH_2COO^- + H^+$$

inicialmente:	*0'01*	*0*	*0*
se transforman:	*-x*	*x*	*x*
en el equilibrio:	*0'01-x*	*x*	*x*

Como el grado de disociación viene dado por la relación entre la concentración de ácido disociado y la inicial, llegamos a

$$\alpha = \frac{x}{0'01} = 0'31$$

de esta expresión se puede calcular la concentración de ácido disociado, que resulta ser $x = 3'1 \cdot 10^{-3}$ M. Sustituyendo los valores de las concentraciones en la expresión de la constante:

$$K_a = \frac{[ClCH_2COO^-]\cdot[H^+]}{[ClCH_2COOH]} = \frac{(3'1\cdot 10^{-3})^2}{0'1 - 3'1\cdot 10^{-3}} = 9'92\cdot 10^{-5}$$

Si se hubiera despreciado $3'1 \cdot 10^{-3}$ frente a 0'1 (0'0031 < 0'05 · 0'1), el resultado obtenido sería $9'61 \cdot 10^{-5}$. Valores muy similares y que justificarían la simplificación.

b) *Como $x = [H^+] = 3'1 \cdot 10^{-3}$ M, y de aquí llegamos a pH = - log $[H^+]$ = - log 0'031 = 2'51.*

Problema 17

Calcule:

a) El pH de una disolución 0’1 M de un ácido monoprótico, HA, cuyo porcentaje de disociación es 1’33%.
b) La constante de disociación, K_a, del ácido.

Solución

a) *El equilibrio de disociación será* $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$

	HA	A^-	H^+
inicialmente:	0’1	0	0
se transforman:	-x	x	x
en el equilibrio:	0’1 - x	x	x

Como el grado de disociación (en tanto por uno) viene dado por la relación siguiente: $0'0133 = \frac{x}{c} = \frac{x}{0'1}$

despejando, $x = 1'33 \cdot 10^{-3}$ *M. Por tanto,* $x = [H^+] = 1'33 \cdot 10^{-3}$ *y pH = 2’9.*

b) *Partiendo de la expresión del equilibrio, se puede calcular la constante de disociación:*

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[HA]} = \frac{(1'33\cdot 10^{-3})^2}{0'1} = 1'77\cdot 10^{-5}$$

Si no se hubiese hecho la simplificación llegaríamos al mismo resultado prácticamente

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[HA]} = \frac{(1'33\cdot 10^{-3})^2}{0'1 - 1'33\cdot 10^{-3}} = 1'79\cdot 10^{-5}$$

Problema 18

Se disuelven 23 g de ácido metanoico, HCOOH, en agua hasta obtener 10 litros de disolución. La concentración de iones H_3O^+ es 0’003 M. Calcule:

a) El pH de la disolución y el grado de disociación.
b) La constante K_a del ácido.

Datos. Masas atómicas: H = 1; C = 12; O = 16.

Solución

a) *Si* $[H_3O^+]$ *= 0’003 M, se tiene que pH = - log* $[H_3O^+]$ *= - log 0’003 = 2’52.*

La concentración molar inicial del ácido es:

$$[\mathbf{HCOOH}] = \frac{\dfrac{\textit{masa de ácido}}{\textit{masa molar}}}{\textit{volumen en litros}} = \frac{\dfrac{\mathbf{23\ g}}{\mathbf{46\ g \cdot mol^{-1}}}}{\mathbf{10\ L}} = \mathbf{0'05\ M}$$

En la que la masa molar del ácido es: 46 g · mol^{-1}.

como ácido débil se disocia según: $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$

	HCOOH	HCOO⁻	H₃O⁺
nicialmente:	*0’05*	*0*	*0*
se transforman:	*-x*	*x*	*x*
en el equilibrio:	*0’05 – 0’003*	*0’003*	*0’003*

El grado de disociación viene dado por:

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{0'003}{0'05} = 0'06$$

b) *Partiendo de la expresión del equilibrio, se puede calcular la constante de disociación a partir de la expresión siguiente:*

$$K_a = \frac{[HCOO^-]\cdot[H^+]}{[HCOOH]} = \frac{(0'003)^2}{0'05 - 0'003} = 1'92 \cdot 10^{-4}$$

En este ejemplo, no parece adecuado despreciar 0’003 frente a 0’05 porque el valor de 0’003 > 0’0025 (que corresponde al 5 % del valor de 0’05), no obstante, los resultados no difieren en gran medida.

Problema 19

El pH de una disolución 0’05 M de un ácido monoprótico es 3. Calcule:
a) El grado de disociación del ácido en esta disolución.
b) El valor de la constante de disociación, K_a, del ácido.

Solución

a) *Se trata de un ácido débil del tipo HA, cuya disociación viene dada por el equilibrio:* $HA \leftrightarrows A^- + H^+$.
Si el pH = 3, se tiene que $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3}$. *Teniendo en cuenta el equilibrio de disociación, y llamando* α *al grado de disociación:*

	HA ⇌	A^- +	H^+
Si inicialmente se tiene 1 mol:	1	0	0
se transforman:	$-\alpha$	α	α
en el equilibrio:	$1-\alpha$	α	α

Puesto que c = 0'05 M, las concentraciones en el equilibrio serán:
$[HA] = c \cdot (1-\alpha)$ y $[A^-] = [H^+] = c \cdot \alpha$ *por lo tanto sustituyendo en* $[H^+] = c\cdot\alpha$ *por sus valores correspondientes queda*

$$10^{-3} = 0'05 \cdot \alpha \quad \text{y de aquí } \alpha = 0'02$$

b) *El valor de la constante* K_a *se obtiene de la expresión:*

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[HA]} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c} = 2\cdot 10^{-5}$$

Problema 20

La concentración de una disolución de un ácido débil monoprótico (HA) cuya constante de disociación a 25ºC es $2'8 \cdot 10^{-7}$ es 0'1 M.

a) Calcule las concentraciones en el equilibrio de las distintas especies químicas en la disolución.
b) Indique el material necesario para preparar 100 mL de la disolución anterior, si se dispone de un recipiente de un litro de disolución de HA 1 M.

Solución

a) *Consideramos el equilibrio de disociación del ácido:*

	HA ⇌	A^- +	H^+
inicialmente la concentración será:	0'1	0	0
se transforman:	-x	x	x
en el equilibrio:	0'1 - x	x	x

sustituyendo las concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H^+]}{[HA]} = \frac{x^2}{0'1 - x} = 2'8 \cdot 10^{-7}$$

al ser HA un ácido débil, la disociación será pequeña y se podrá despreciar x frente a la concentración 0'1 M, por tanto, se tendrá:

$$K_a = \frac{x^2}{0'1} = 2'8 \cdot 10^{-7}$$

despejando x, se tiene x = 1'67 ·10^{-4}.
En consecuencia:
[A^-] = [H^+] = 1'67 ·10^{-4} M y [HA] = 0'1 - 1'67 · 10^{-4} = 0'0998 M = 0'1 M, que es prácticamente 0'1 M.
Por tanto, la simplificación es aceptable ya que 1'67 · 10^{-4} < 0'05 · 0'1 = 0'005 = 5 · 10^{-3}.

b) *Si se quiere preparar 100 mL de la disolución y se dispone de 1 L de disolución 1 M, habrá que diluir ésta desde 1 M hasta 0'1 M, para ello habrá que tomar 0'1 · 0'1 = 0'01 mol, que son 10 mL de la disolución 1 molar e introducirlos en el recipiente (matraz aforado) de 100 mL. El resto hasta 100 mL es de agua. Por lo tanto se necesitará un matraz aforado de 100 mL, una pipeta aforada o graduada de 10 mL, un succionador de émbolo, un frasco lavador con agua destilada y un cuentagotas o pipeta Pasteur.*

Problema 21

La constante K_b del NH_3, es igual a 1'8 · 10^{-5} a 25ºC. Calcule:
a) La concentración de las especies iónicas en una disolución 0'2 M de amoniaco.
b) El pH de la disolución y el grado de disociación del amoniaco.

Solución

a) *Se trata de una base débil que está parcialmente disociada en disolución. Si consideramos el equilibrio de disociación tenemos:*

	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
inicialmente la concentración será:	0'2	0		0
se transforman:	-x	x		x
en el equilibrio:	0'2 - x	x		x

Si se tiene en cuenta que es una base débil: [NH_3] = c - x ≅ c = 0'2 M y sustituyendo las concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0'2} = 1'8 \cdot 10^{-5}$$

de aquí llegamos a $x = 1'90 \cdot 10^{-3}$ M. Puesto que $[NH_4^+] = [OH^-] = 1'9 \cdot 10^{-3}$ M y $[NH_3] = (0'2 - 1'9 \cdot 10^{-3}) \cong 0'2$ M. En consecuencia las concentraciones de las especies iónicas en disolución son:
$[NH_4^+] = 1'9 \cdot 10^{-3}$ M; $[OH^-] = 1'9 \cdot 10^{-3}$ M; y $[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / 1'9 \cdot 10^{-3} = 5'26 \cdot 10^{-12}$ M.

b) *$pH = -log[H^+] = -log\ 5'26 \cdot 10^{-12} = 11'28$*

El grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{0'0019}{0'2} = 0'0095$$

Problema 22

a) ¿Cuál es la concentración en HNO_3 de una disolución nítrica cuyo pH es 1?
b) Describa el procedimiento e indique el material necesario para preparar 100 mL de disolución de HNO_3 10^{-2} M a partir de la anterior.

Solución

a) *Se trata de un ácido muy fuerte que está totalmente disociado cuando está en disolución. Puesto que el pH = 1, resulta $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-1}M = 0'1$ M y como $[H^+]_{equilibrio} = [HNO_3]_{inicial} = 0'1$ M.*

b) *Material necesario para preparar la disolución de HNO_3:*
Frasco con la disolución inicial, pipeta graduada o aforada, succionador de émbolo, matraz aforado de 100 mL, frasco lavador con agua destilada, gotero (pipeta Pasteur).

Procedimiento: Se trata de un proceso de dilución.
Si queremos preparar 100 mL de disolución 0'01 M, habrá que tomar los moles siguientes: 0'100 L · 0'01 M = 0'001 mol de ácido que deberán añadirse al matraz aforado de 100 mL. Puesto que la disolución inicial es 0'1 M de concentración, deberemos tomar un volumen tal que contenga 0'001 mol de ácido, que debemos adicionar al matraz, por tanto:
v (L) · 0'1 M = 0'001 mol; de donde v = 0'010 L de la disolución inicial, los cuales se toman del frasco mediante una pipeta con ayuda del succionador de émbolo. Su contenido se llevará a un matraz aforado de 100 mL, en el que es conveniente introducir previamente un cierto volumen de agua destilada. Finalmente, se adicionará agua destilada hasta la señal de enrase

y cuando se esté cerca de la señal de enrase es adecuado ayudarse de un gotero o una pipeta Pasteur.

Problema 23

a) Calcule el volumen de una disolución de NaOH 0'1 M que se requiere para neutralizar 13'70 mL de una disolución 0'25 M de HCl.
b) Indique el procedimiento experimental a seguir y el material necesario para realizar la valoración anterior.

Solución

a) La reacción de neutralización es: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
El volumen de 13'70 mL de HCl 0'25 M, contiene:
0'01370 L · 0'25 M = $3'375 \cdot 10^{-3}$ moles de HCl para su neutralización se necesitarán el mismo número de moles de NaOH (como se deduce de la ecuación anterior):
$3'375 \cdot 10^{-3}$ moles de HCl = $3'375 \cdot 10^{-3}$ moles de NaOH =
volumen de NaOH en L · 0'1 mol de NaOH · L^{-1}
volumen de NaOH = 0'03375 L = 33'75 mL.

b) Material necesario para realizar la neutralización:
Matraz (o un frasco) con NaOH 0'1 M, matraz (o un frasco) con HCl 0'25 M, vaso de precipitados, bureta de 50 mL, pipeta de 10 mL, embudo pequeño, erlenmeyer de 250 mL, indicador ácido-base (fenolftaleína, naranja de metilo o rojo de metilo).

Procedimiento para realizar la valoración:
Se llena con cuidado la bureta con la disolución 0'1 M de NaOH (en ocasiones ayudarse de un embudo pequeño es conveniente) hasta unos 2 ó 3 cm por encima del enrase de la bureta. Se abre la llave de la bureta dejando caer lentamente gota a gota la disolución sobre un vaso de precipitados hasta que el menisco por su parte inferior de volumen del líquido coincida con la señal del enrase de la bureta (para evitar errores de apreciación, paralelaje, y medidas incorrectas deben ponerse los ojos a la altura del menisco). Se coloca el erlenmeyer, que contiene 10 mL de HCl más unas gotas del indicador (por ejemplo, fenolftaleína), debajo de la bureta y se añade lentamente la base por medio de la bureta (que se debe manejar con la mano izquierda) a la vez que se le imprime un suave movimiento de rotación al erlenmeyer (que debe hacerse con la mano derecha, en el caso de que la persona que realiza la valoración sea diestra, en caso contrario se hace al revés) para homogeneizar la disolución hasta observar un ligero cambio de coloración (la disolución ha de cambiar de incolora a ligeramente rosada).

Cuando estemos cerca del punto de neutralización debe añadirse con sumo cuidado el valorante al erlenmeyer, para no pasarnos del punto final y que el error de valoración sea el mínimo posible.

Problema 24

a) ¿Cuántos gramos de hidróxido de potasio, KOH, se necesitan para preparar 250 mL de una disolución acuosa de pH = 13?
b) Calcule los mL de una disolución 0'2 M de ácido clorhídrico que serán necesarios para neutralizar 50 mL de la disolución indicada en el apartado anterior.
c) Describa el procedimiento experimental que seguiría para realizar esta neutralización.

Datos. Masas atómicas: H = 1; O =16; K = 39.

Solución

a) *Si el pH de la disolución es 13, se tiene que $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-13}$ M. Teniendo en cuenta que $10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$, la concentración de hidroxilos es:*

$$\left[OH^-\right] = \frac{K_w}{\left[H^+\right]} = \frac{10^{-14}}{\left[H^+\right]} = \frac{10^{-14}}{10^{-13}} = 10^{-1}\ M$$

Puesto que el hidróxido es una base fuerte en disolución acuosa está totalmente disociada y $\left[OH^-\right]_{equilibrio} = \left[KOH\right]_{inicial} = 10^{-1}\ M$

Se tiene que $10^{-1}\ M = \dfrac{n^o\ moles}{0'25\ L}$ *por lo que el nº de moles = 0'025, teniendo en cuenta que el* $n^o\ moles = \dfrac{n^o\ gramos}{masa\ molar}$ *despejando el nº gramos de esta ecuación llegamos a:*

Nº gramos de KOH = nº moles · masa molar= 0'025 moles · 56 $g \cdot mol^{-1}$ = 1'4 g

b) *En 50 mL de disolución 0'1 M de disolución de KOH, hay $50 \cdot 10^{-3}$ L · 0'1 M = $5 \cdot 10^{-3}$ moles de KOH. En consecuencia se necesitará el mismo número de moles de HCl para la neutralización, puesto que la reacción es:*
$HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$; por tanto nº moles de KOH = nº moles de HCl.
Si llamamos V_{HCl} al volumen necesario de HCl, se tiene:
0'005 moles de KOH = 0'005 moles de HCl (véase la reacción de neutralización reseñada) = V_{HCl} (L) · 0'2 M y despejando queda
V_{HCl} = 0'025 L = 25 mL

c) Procedimiento experimental a seguir para realizar la neutralización:

Se llena la bureta con la disolución de HCl (en ocasiones ayudarse de un embudo pequeño puede ser conveniente) hasta unos 2 ó 3 cm por encima del enrase de la bureta. Se abre la llave dejando caer gota a gota la disolución sobre un vaso de precipitado hasta que el menisco por su parte inferior de volumen del líquido coincida con la señal del enrase de la bureta (para evitar errores de apreciación y medidas incorrectas deben ponerse los ojos a la altura del menisco). Se coloca el erlenmeyer que contiene la disolución de KOH más unas gotas del indicador (fenolftaleína) debajo de la bureta y se añade lentamente el ácido por medio de la bureta (que se debe manejar con la mano izquierda) a la vez que se le imprime un suave movimiento de rotación al erlenmeyer para homogeneizar la disolución (que debe hacerse con la mano derecha, en el caso de que la persona que realiza la valoración sea diestra) hasta observar la desaparición total del color rosado. Cuando estemos cerca del punto de neutralización debe añadirse con sumo cuidado el valorante al erlenmeyer.

Problema 25

Sabiendo que la concentración de HCl de un jugo gástrico es 0'15 M. Determine:
a) ¿Cuántos gramos de HCl hay en 100 mL de ese jugo?
b) ¿Qué masa de hidróxido de aluminio, $Al(OH)_3$, será necesaria adicionar para que reaccionen con los 100 mL del ácido anterior?
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Al = 27; Cl = 35'5.

Solución

a) Si se emplea la definición de concentración molar, se tiene:

$$0'15\ M = 0'15\ \frac{moles}{L} = \frac{\frac{x\ gramos}{(1+35'5)\ g \cdot mol^{-1}}}{V\ en\ L} = \frac{\frac{x\ gramos}{36'5\ g \cdot mol^{-1}}}{0'1\ L}$$

despejando x, llegamos a x = 0'55 gramos de HCl

b) Teniendo en cuenta que la reacción es: $3\ HCl + Al(OH)_3 \rightarrow AlCl_3 + 3\ H_2O$
Se necesita 1 mol de $Al(OH)_3$ *para neutralizar 3 moles de HCl o bien se necesita 1/3 mol de* $Al(OH)_3$ *para neutralizar 1 mol de HCl. Por tanto, puesto que el nº de moles de HCl en 100 mL es:*

0'15 M · 0'1 L = 0'15 moles · L^{-1} · 0'1 L = 1'5 · 10^{-2} moles de HCl los cuales serán neutralizados por un tercio de moles del hidróxido, es decir, 5 · 10^{-3} moles $Al(OH)_3$.
Como la masa molecular del $Al(OH)_3$ es igual a [27 + 3·(16 + 1)] = 78 g · mol^{-1}, se tiene

5 · 10^{-3} moles · 78 g · mol^{-1} = 0'39 g de hidróxido de aluminio

que deben añadirse a los 100 mL de HCl 0'15 M para que reaccione totalmente toda la base con el ácido.

Problema 26

Una disolución acuosa de ácido clorhídrico tiene una riqueza en peso del 35 % y una densidad de 1'18 g/cm^3. Calcule:

a) El volumen de esa disolución que debemos tomar para preparar 500 mL de disolución 0'2 M de HCl.
b) El volumen de disolución de NaOH 0'15 M necesario para neutralizar 50 mL de la disolución diluida del ácido.

Datos. Masas atómicas: H = 1; Cl = 35'5.

Solución

a) *En primer lugar, calculamos la molaridad del ácido. A partir de los datos de riqueza (35 % en peso) y densidad (1'18 g/mL) se tiene que 1 litro de disolución tiene una masa 1180 g de disolución (1000 mL disolución · 1'18 g disolución/mL disolución = 1180 g disolución).*
Esta disolución (agua + ácido) contiene una masa de 413 g de soluto (1180 g de disolución · 0'35 g de HCl/g de disolución = 413 g de HCl), por lo que su concentración molar será:

$$M = \frac{\dfrac{413\ g}{36'5\ g \cdot mol^{-1}}}{1\ L} = 11'3\ M$$

donde 36'5 es la masa molar del HCl = (1 + 35'5) g · mol^{-1}.
Puesto que hay que preparar 500 mL de HCl 0'2 M se necesitan

0'5 L · 0'2 M = 0'5 L · 0'2 moles · L^{-1} = 0'1 mol de ácido

Por tanto, habrá que tomar un volumen "V" de la disolución concentrada (11'3 M) que contenga 0'1 mol de HCl, o sea:

$$V = \frac{0'1\ mol}{11'3\ moles \cdot L^{-1}} = 8'85 \cdot 10^{-3}\ L$$ = *8'85 mL de HCl 11'3 M*

b) *La reacción de neutralización es: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$.*
De aquí que se necesiten un nº de moles de NaOH igual al de HCl para su neutralización.
En la disolución diluida hay:
0'2 M · 0'05 L = 0'2 moles · L^{-1} · 0'05 L = 0'01 moles de HCl
que se neutralizarán con la misma cantidad de NaOH, por lo tanto, si "V_{NaOH}" es el volumen en litros de NaOH, se tiene:
0'01 mol de HCl = 0'01 mol de NaOH = 0'15 M · V_{NaOH} L
y despejando V_{NaOH} resulta V_{NaOH} = 6'67 · 10^{-2} L = 66'7 mL

Problema 27

a) Escriba la reacción de neutralización del hidróxido de potasio con una disolución de ácido nítrico.
b) ¿Qué volumen de una disolución 0'1 M de ácido nítrico se necesitará para neutralizar 50 mL de una disolución 0'05 M de hidróxido de potasio?
c) Describa el procedimiento e indique el material necesario para llevar a cabo la valoración anterior.

Solución

a) $HNO_3 + KOH \rightarrow KNO_3 + H_2O$

b) *La neutralización se alcanza cuando existe el mismo número de moles de ácido y de base:*

Moles de KOH = Moles de HNO_3
0'05 M · 0'050 L = 0'0025 moles KOH.
moles de HNO_3 = 0'0025 moles = 0'1 M · v_{HNO_3} L
Despejando v_{HNO_3} L llegamos a v_{HNO_3} = 0'025 L = 25 mL

c) *Material necesario para la neutralización:*
El material a emplear es el mismo que se ha indicado en el problema 23, apartado b)

Procedimiento para realizar la valoración:
La valoración de un ácido fuerte con una base fuerte se ha explicado en el problema 24, apartado c).

Problema 28

En la etiqueta de un frasco comercial de ácido clorhídrico se especifican los siguientes datos: 32 % en peso, densidad 1’14 g · mL^{-1}. Calcule:

a) El volumen de disolución necesario para preparar 300 mL de HCl 0’3 M
b) El volumen de $Ba(OH)_2$ 0’4 M necesario para neutralizar 100 mL de la disolución 0’3 M de HCl.

Datos. Masas atómicas: H =1; Cl = 35’5.

Solución

a) *Se determina la molaridad. 1L de disolución concentrada del ácido tiene una masa de 1140 g. En esta cantidad de disolución hay:*
1140 g disolución · 0’32 g de HCl/g disolución = 364’8 g de HCl.
La concentración molar de la disolución es:

$$M = \frac{\text{moles ácido}}{\text{V en L}} = \frac{\dfrac{364'8\ g}{36'5\ g \cdot mol^{-1}}}{1\ L} = 10'00\ M.$$

Para preparar 300 mL de HCl 0’3 M, habrá que tomar de la disolución más concentrada 0’3 L · 0’3 moles · L^{-1} = 0’09 moles de HCl.
Por lo tanto, si “V” es el volumen en litros que hay que tomar, se tendrá:

V · 10 M = 0’09 ; V = 0’009 L = 9 mL

Se deben llevar 9 mL de la disolución concentrada (HCl 10 M) a 300 mL para obtener una disolución de HCl más diluida de concentración 0’3 M.

b) *La reacción de neutralización es:* $2\ HCl + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCl_2 + 2\ H_2O$
2 moles de HCl son neutralizados por 1 mol de $Ba(OH)_2$, o también 1 mol de HCl se neutralizan con medio mol del hidróxido.
En 100 mL de disolución de HCl 0’3 M, hay:
0’3 M · 0’1 L = 0’3 moles · L^{-1} · 0’1 L = 0’03 moles de HCl

Por tanto se necesitan la mitad de moles del $Ba(OH)_2$, es decir, 0’015 moles de hidróxido, para la neutralización.

Si “V” es el volumen de $Ba(OH)_2$ en litros que hay que tomar, V · 0’4 moles· L^{-1} = 0’015 moles de $Ba(OH)_2$, y de aquí,

V = 0’0375 L, es decir, se necesitan 37’5 mL de $Ba(OH)_2$.

Problema 29

Se tienen dos disoluciones, una obtenida disolviendo 0'6 g de hidróxido de sodio en 100 ml de agua y otra de ácido sulfúrico 0'25 M. Calcule:
a) ¿El pH de cada disolución?
b) ¿El pH tendrá una disolución obtenida al mezclar 50 mL de cada una?
Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Na = 23.

Solución

a) *Primero, calculamos la concentración de la disolución de NaOH:*

$$[NaOH] = \frac{\text{moles NaOH}}{\text{V en L}} = \frac{\frac{\text{g de } NaOH}{\text{masa molar}}}{\text{V en L}} = \frac{\frac{\text{0'6 g de NaOH}}{\text{40 g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\text{0'1 L}} = \text{0'15 M}$$

donde 40 es la masa molar de NaOH (23 + 16 + 1 = 40 $g \cdot mol^{-1}$).
Como NaOH es una base fuerte se tiene que $[OH^-]$ = 0'15 M.
Por lo tanto si se sustituye este valor en la expresión del producto iónico del agua: $[H^+] \cdot 0'15\ M = 10^{-14}$; y de aquí $[H^+] = 6'67 \cdot 10^{-14}$ y pH = 13'18.
Se puede resolver también calculando l pOH = - log $[OH^-]$ = - log 0'15 = 0'82 y puesto que pH + pOH = 14, se tiene qeue pH = 14 - pOH = 14 - 0'82 = 13'18.

El ácido sulfúrico es un ácido diprótico, es muy fuerte por su primera disociación y fuerte por la segunda (K_2 del ácido =$1'2 \cdot 10^{-2}$):

$$H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- + H^+$$
$$HSO_4^- \leftrightarrows SO_4^{2-} + H^+$$

A efectos prácticos se puede considerar que se disocia por completo dando dos protones:

$$H_2SO_4 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$

Así, lo consideraremos en este texto.
Cada mol de ácido da lugar a dos moles de protones, como $[H_2SO_4]$ = 0'25 M, entonces $[H^+] = 2 \cdot 0'25 = 0'50$ M;

$$pH = -\log [H^+] = -\log 0'5 \qquad pH = 0'3.$$

b) *Al mezclar las dos disoluciones (al ser ácido y base fuertes) se produce una reacción de neutralización:*

$$H_2SO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

El pH de la disolución resultante viene determinado por la naturaleza de los productos resultantes de la reacción. En consecuencia, deben caracterizarse y cuantificarse los productos que existen después de la reacción del ácido y la base. En este caso tenemos:

moles de NaOH = 0'050 L · 0'15 moles · L^{-1} = 7'5·10^{-3} moles
moles de H_2SO_4 = 0'050 L · 0'25 moles · L^{-1} = 12'5·10^{-3} moles

Como la reacción tiene una estequiometría de 1 H_2SO_4 : 2 NaOH; los moles de NaOH reaccionarán con la mitad de ácido sulfúrico, es decir, con 3'75·10^{-3}moles de ácido.

Por lo tanto, quedarán: 12'5·10^{-3} moles - 3'75·10^{-3}moles = 8'75·10^{-3} moles de H_2SO_4 en exceso.
En consecuencia, el nº de moles totales de H^+ = 17'5·10^{-3} moles.

$$[H^+] = 17'5 \cdot 10^{-3}\ mol/0'100\ L = 0'175\ M$$
$$pH = -\log 0'175 = 0'76.$$

Problema 30

a) Calcule el pH de una disolución que contiene 2 g de hidróxido de sodio en 200 mL de la misma. Si se diluye la disolución anterior hasta 2 litros, ¿cuál sería el nuevo pH de la disolución?
b) Calcule el volumen de disolución de ácido nítrico 0'1 M necesario para neutralizar 10 mL de la disolución inicial no diluida.

Datos. Masas atómicas: H = l; O = 16; Na = 23.

***Solución**:*

a) En primer lugar, se calcula la concentración molar de la disolución:

$$[NaOH] = \frac{\dfrac{2\ g}{40\ g \cdot mol^{-1}}}{200 \cdot 10^{-3}\ L} = 0'25\ M$$

A continuación calculamos el pH de la disolución más concentrada:
Como $[NaOH]_{inicial}$ = $[OH^-]_{equilibrio}$, se tiene: $[OH^-]$ = 0'25 M. Del producto iónico del agua y sustituyendo $[OH^-]$ por su valor:
$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, $[H^+] \cdot 0'25 = 10^{-14}$, $[H^+] = 4 \cdot 10^{-14}$;
$pH = -\log [H^+] = 13'40$.

Después, calculamos el pH de la disolución mas diluida. Al diluir la disolución, la cantidad de NaOH no varía, por tanto:

$$[NaOH] = \frac{\frac{2\ g}{40\ g \cdot mol^{-1}}}{2\ L} = 0'025\ M$$

Como NaOH es una base fuerte: $[OH^-] = 0'025\ M$*, y de aquí*

$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = [H^+] \cdot 0'025 = 10^{-14}; [H^+] = 4 \cdot 10^{-13}$;
$pH = -\log [H^+] = 12'40.$

En realidad, se podría resolver de una manera más elegante y simple teniendo en cuenta que se ha producido una dilución de la disolución original por un factor de diez, el volumen pasa de 0'2 L a 2 L, es decir, se ha hecho diez veces mayor. Por lo tanto:
$c_{concentrada} / c_{diluida} = 10$, *de donde* $c_{diluida} = c_{concentrada} / 10 = 0'25 / 10 = 0'025\ M$

b) La disolución inicial no diluida de NaOH contiene:

$$0'25\ M \cdot 0'01\ L = 0'0025 \text{ moles de NaOH}$$

Por ello, se necesitará el mismo número de moles de HNO_3 *para su neutralización, ya que la reacción es:*

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

Por consiguiente, si V_{HNO_3} *en L es el volumen de* HNO_3*, se tiene:*

$2'5 \cdot 10^{-3}\ moles = V_{HNO_3} \cdot 0'1\ moles \cdot L^{-1}$;   *y despejando V, se tiene:*

$$V = 0'025\ L = 25\ mL.$$

Problema 31

De un frasco que contiene el producto comercial "agua fuerte" (HCl del 25 % en peso y densidad 1'09 $g \cdot mL^{-1}$), se toman con una pipeta 20 mL y se vierten en un matraz aforado de 200 mL, enrasando con agua hasta ese volumen. Calcule:

a. El pH de la disolución diluida.
b. ¿Qué volumen de una disolución de KOH 0'5 M será necesario para neutralizar 20 mL de la disolución diluida?

Datos. Masas atómicas: H = 1; Cl = 35'5.

Solución

a) *Véase el problema 26. Con los datos de riqueza y densidad se tiene que 1 litro de disolución pesa 1090 g y contiene 272'5 g de soluto (HCl), por lo que su concentración molar será:*

$$M = \frac{\frac{272'5\ g}{36'5\ g \cdot mol^{-1}}}{1\ L} = 7'47$$

En 20 mL de esta disolución se tendrán 7'47 moles · L^{-1}· 20 · 10^{-3} L = 0'149 moles de HCl, que llevados a un matraz de 200 mL originará una concentración de [HCl] = 0'149 /0'2 L = 0'75 M como $[HCl]_{inicial} = [H^+]_{equilibrio}$ = 0'75M entonces queda que pH = - log $[H^+]$ = 0'13.

b) *Como ya hemos visto en otros problemas para neutralizar x moles de HCl, se necesitará la misma cantidad de KOH, por lo tanto, si llamamos "V_{KOH}" al volumen de KOH, se tiene:*
0'75·0'020 moles de KOH = V_{KOH} · 0'5 moles ·L^{-1}; y de aquí V_{KOH} = 0'030 L.

Problema 32

Calcule:

a) El pH de una disolución de $HClO_4$ 0'02 M y el de otra disolución de LiOH 0'025 M.
b) El pH de la disolución que resulta al mezclar 120 mL de la primera disolución con 100 mL de la segunda disolución (se considera que los volúmenes son aditivos).

Solución

a) *Se trata de un ácido ($HClO_4$) y una base (LiOH) fuertes, por lo que están totalmente disociados, así:*

$[HClO_4]_{inicial} = [H^+]_{equilibrio}$ = 0'02 M y pH = 1'70.

$[LiOH]_{inicial} = [OH^-]_{equilibrio}$ = 0'025 M y como $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$
$[H^+] \cdot 0'025 = 10^{-14}$ y de aquí $[H^+] = 4 \cdot 10^{-13}$ y pH = 12'40.

b) *Se trata de la reacción de un ácido fuerte con una base fuerte. El pH de la disolución vendrá determinado por los reactivos reaccionantes y los productos formados:*

$$HClO_4 + LiOH \rightarrow H_2O + LiClO_4$$

moles de $HClO_4$ = 0'12 L · 0'02 moles · L^{-1} = 2'4 · 10^{-3} moles

moles de LiOH = 0'1 L · 0'025 moles · L^{-1} = 2'5 · 10^{-3} moles

Quedan sin neutralizar 2'5·10^{-3} - 2'4·10^{-3} = 0'1·10^{-3} moles de LiOH en 100+120 = 220 mL de disolución, por tanto, [LiOH] = [OH^-] = 10^{-4} mol / 0'22 L = 4'54 · 10^{-4} M, y de aquí que pOH =3'34; pH = 10'66.

Problema 33

Se disuelven 5 g de $Ca(OH)_2$ en agua suficiente para preparar 300 mL de disolución. Calcule:

a) La molaridad de la disolución y el valor del pH.
b) La molaridad de una disolución de HBr de la que 30 mL de la misma son neutralizados con 25 mL de la disolución de la base.

Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; Ca = 40.

Solución

a) La molaridad de la disolución es

$$[Ca(OH)_2] = \frac{\frac{5\,g}{74\,g\cdot mol^{-1}}}{0'3\,L} = 0'225\,M$$

Al ser una base fuerte, totalmente disociada: $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\,OH^-$;
$[OH^-]_{equilibrio} = 2\cdot[Ca(OH)_2]_{inicial}$ = 2 · 0'225 M = 0'45 M.
Así, pOH = 0'35 y pH = 13'6.

b) $$Ca(OH)_2 + 2\,HBr \rightarrow CaBr_2 + 2\,H_2O$$

En 25 mL de $Ca(OH)_2$ hay: 0'225 moles · L^{-1} · 0'025 L = 0'0056 moles que generan 0'0112 moles de hidroxilos, los cuales necesitan la misma cantidad de HBr para su neutralización, es decir, 0'0112 moles de HBr. Por tanto, tenemos 0'0112 moles de HBr = 0'03 L de HBr · [HBr];
[HBr] = 0'373 M.

Problema 34

Calcule:

a) El pH de una disolución 0'03 M de ácido selénico, H_2SeO_4, y el de una disolución 0'05 M de CsOH.
b) El pH de la disolución que resulta al mezclar 50 mL de cada una de las disoluciones anteriores (suponga que los volúmenes son aditivos).

Solución

a) *Véase el problema 29 que trata de otro ácido diprótico más común, el ácido sulfúrico. El H_2SeO_4 es un ácido diprótico fuerte que consideraremos totalmente disociado según:* $H_2SeO_4 \rightarrow SeO_4^{2-} + 2\ H^+$
Por tanto, $2 \cdot [H_2SeO_4]_{inicial} = [H^+] = 0'06\ M$; *y de aquí*
$$pH = -\log 0'06 = 1'22$$
El CsOH es una base fuerte que se disocia totalmente en disolución:
$$CsOH \rightarrow Cs^+ + OH^-$$
Por tanto, $[OH^-] = 0'05$; $pOH = -\log 0'05 = 1'30$ *y* $pH = 14 - 1'3 = 12'7$

b) *Al mezclar las dos disoluciones se produce la reacción:*
$$H_2SeO_4 + 2\ CsOH \rightarrow Cs_2SeO_4 + 2\ H_2O$$

moles de $H_2SeO_4 = 0'03$ *moles* $\cdot L^{-1} \cdot 0'050\ L = 1'5 \cdot 10^{-3}$
moles de $CsOH = 0'05$ *moles* $\cdot L^{-1} \cdot 0'050\ L = 2'5 \cdot 10^{-3}$

Como 2 moles de CsOH reaccionan con un mol del ácido, $2'5\cdot10^{-3}$ *moles de hidróxido reaccionarán con* $1'25\cdot10^{-3}$ *moles de* H_2SeO_4*, por lo que quedan* $0'25\cdot10^{-3}$ *moles de ácido sin reaccionar, y por tanto:*
$[H^+] = 2\cdot 0'25 \cdot 10^{-3}\ mol/0'1\ L = 0'005\ M$ *y de aquí* $pH = 2'30$.

Problema 35

Calcule:
a) El pH de una disolución 0'02 M de ácido nítrico y el de una disolución 0'05 M de clorhídrico.
b) El pH de la disolución que resulta al mezclar 75 mL de la disolución del HNO_3 con 25 mL de la disolución de HCl. Suponga los volúmenes aditivos.

Solución

a) *Los dos son ácidos fuertes.*
$[HNO_3] = [H^+]$, *por tanto* $[H^+] = 0'02\ M$, $pH = -\log [H^+] = -\log 0'02 = 1,70$.
$[HCl] = [H^+]$, *por tanto* $[H^+] = 0'05\ M$, $pH = -\log [H^+] = -\log 0'05 = 1'30$.

b) *Se trata de la mezcla de dos ácidos monopróticos fuertes, que están totalmente disociados y que no ejercen prácticamente influencia entre sí sobre los equilibrios de disociación.*
moles de $HNO_3 = 0'075\ L \cdot 0'02\ M = 0'0015$
moles de $HCl = 0'025\ L \cdot 0'05\ M = 0'00125$
Por tanto, los moles de $H^+ = 0'0015 + 0'00125 = 0'00275$ *moles que se encuentran en un volumen total de 100 mL. Por consiguiente,*

$[H^+]$ = moles H^+/volumen final (L) = 0’00275 moles/0’1 L = 0’0275 M;
pH = - log $[H^+]$ = - log 0’0275 = 1’56.

Problema 36

Se tienen 25 mL de una disolución 0’4 M de KOH y 55 mL de otra disolución 0’3 M de NaOH. Calcule:
a) El pH de cada disolución.
b) El pH de la disolución resultante de mezclar ambas disoluciones.

Solución

a) *Es un caso análogo al anterior, aunque en este ejemplo se trata de dos bases monohidroxiladas fuertes, completamente disociadas en disolución acuosa. Por tanto, para cada disolución individual de cada base es aplicable: [Base] = $[OH^-]$*

[KOH] = $[OH^-]$ = 0’4 M; pOH = - log $[OH^-]$ = - log 0’4 = 0’40;
pH = 14 – 0’40 = 13’60

[NaOH] =$[OH^-]$ = 0’3 M; pOH = - log $[OH^-]$ = - log 0’3 = 0’52;
pH = 14 - 0’52 = 13’48.

b) *Se trata de la mezcla de dos bases monohidroxiladas fuertes, que están totalmente disociadas y que no ejercen prácticamente influencia entre sí.*

moles de KOH = 0’025 L· 0’4 M = 0’01
moles de NaOH = 0’055 L · 0’3 M = 0’0165
Por tanto, moles de OH^- = 0’01 + 0’0165 = 0’0265 moles que se encuentran en un volumen total de 80 mL. Por consiguiente,
$[OH^-]$ = moles OH^- / volumen final (L) = 0’0265 moles / 0’08 L = 0’331 M,
pOH = - log $[OH^-]$ = - log 0’331 = 0’48 ; pH = 14 – 0’48 = 13’52.

Problema 37

En 50 mL de una disolución acuosa de HCl 0,05 M se disuelven 1,5 g de NaCl. Suponiendo que no se altera el volumen de la disolución, calcule:
a) La concentración de cada uno de los iones.
b) El pH de la disolución.
Datos. Masas atómicas: Na = 23; Cl = 35,5.

Solución

a) *Moles de HCl = 0'05 mol· 0'05 L = 2'5 · 10^{-3}.*
Moles de HCl = Moles de H^+ = moles de Cl^- = 0'0025.

$$[\mathrm{NaCl}] = \frac{\dfrac{1'5\,\mathrm{g}}{58'5\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}}}{0'05\,\mathrm{L}} = 0'51\,\mathrm{M}$$

[NaCl] = [Na^+] = [Cl^-] = 0'51 M
moles de Cl^- = 0'51 M · 0'05 L = 0'0255.
moles totales de Cl^- = 2'5 · 10^{-3} + 2'55 · 10^{-2} = 2'8 · 10^{-2};

$$[Cl^-] = \frac{2'8 \cdot 10^{-2}}{0'05} = 0'56M$$

[H^+] = 0'05

b) *pH = -log [H^+] = - log 0'05 = 1'3*

Tema 6

Reacciones de transferencia de electrones

6.1.- Reacciones de oxidación – reducción

Aspectos teóricos: Ajuste de reacciones redox

6.1.1 Concepto de óxido–reducción

El concepto electrónico de oxidación-reducción (o redox) considera que un proceso es de oxidación-reducción cuando transcurre con transferencia de electrones de unas especies químicas a otras, entendiendo por especie química tanto moléculas, como átomos o iones.

El término oxidación es el proceso en el que un átomo de un elemento o de un compuesto pierde electrones.

El término reducción es el proceso en el que un átomo de un elemento o de un compuesto gana electrones.

Ambos procesos (de oxidación-reducción) se dan siempre de forma simultánea, puesto que si una especie química pierde electrones, otra ha de ganarlos y viceversa, estableciéndose un equilibrio de oxidación-reducción o equilibrio redox. En estos equilibrios se distingue el agente oxidante y el agente reductor en los términos siguientes:

Agente oxidante, es el que favorece la oxidación de la otra especie, y por lo tanto capta electrones. El oxidante, al ganar electrones se reduce.

Agente reductor, es el que favorece la reducción de la otra especie, y por tanto le cede electrones. El reductor, al ceder electrones se oxida.

Así, el equilibrio redox se establece de la forma siguiente:

$$\textbf{Oxidante}_1 + \textbf{Reductor}_2 = \textbf{Reductor}_1 + \textbf{Oxidante}_2$$

6.1.2 Estados de oxidación

La pérdida/ganancia de electrones en los procesos redox está relacionada con cambios en el llamado número o estado de oxidación de un elemento en la especie química que se reduce/oxida, en los términos siguiente:

La pérdida de electrones en la oxidación implica un aumento del número de oxidación de un elemento en la especie química que se oxida.

La ganancia de electrones en la reducción implica una disminución del número de oxidación de un elemento en la especie química que se reduce.

El número o estado de oxidación de un elemento en una especie química, se determina según unas reglas establecidas de forma arbitraria y por convenio y se presentan a continuación:

1. ***El número de oxidación de cualquier elemento en su estado fundamental es 0.***

2. ***El número de oxidación de los iones formados por un solo elemento coincide con la carga del ion.***

3. ***Al hidrógeno, cuando está combinado, se le asigna un número de oxidación de +1, excepto en los hidruros salinos en los que se le asigna – 1.***

4. ***Al oxígeno, cuando está combinado, se le asigna un número de oxidación de –2, excepto en los peróxidos en los que se le asigna – 1 y en los compuestos con flúor que es + 2.***

5. ***El número de oxidación de los metales es igual a su valencia iónica con carga positiva. Así, los metales de los grupos 1 y 2 tienen un número de oxidación de +1 y +2, respectivamente.***

6. ***En los compuestos covalentes, como los pares electrónicos están compartidos, se asigna un número de oxidación negativo al elemento más electronegativo y un número de oxidación positivo al menos electronegativo en valores coincidentes con su valencia. Así, en la molécula de*** CO_2 ***el elemento más electronegativo de los***

dos es el O y su valencia es 2 mientras que el menos electronegativo es el C y su valencia 4; con el convenio de esta regla, el número de oxidación del O es –2 y el del C es +4.

7. ***Los elementos del grupo 17 en los haluros tienen un número de oxidación de – 1.***

8. ***La suma algebraica de los números de oxidación de todos los elementos multiplicados por los correspondientes subíndices ha de ser cero, si se trata de una especie neutra o la carga, si se trata de un ion.***

También se puede definir la oxidación y la reducción en función del número de oxidación. Cuando en un proceso aumenta, hay una oxidación y cuando disminuye, hay una reducción.

6.1.3 Ajuste de reacciones de oxidación-reducción

Un proceso químico se representa mediante una ecuación química, en la que se describen las fórmulas de las especies químicas que intervienen. El objetivo de establecer una ecuación química es que con ella se describe el proceso químico cualitativa y cuantitativamente de un modo que es al mismo tiempo preciso y breve.

Dado que en una ecuación química, los productos son justamente los mismos átomos de los reactivos, pero con una distribución diferente, el aspecto cuantitativo implica que en una ecuación química debe haber el mismo número de átomos de cada elemento en cada lado de la ecuación. Los coeficientes (estequiométricos) que aparecen en la ecuación expresan este aspecto cuantitativo de una reacción química.

Existen métodos sistemáticos que permiten realizar el ajuste de reacciones redox con más facilidad que el simple tanteo; entre ellos, el método del ion-electrón es el más difundido por ser el que mejor pone de manifiesto la naturaleza electrónica de los procesos de oxidación-reducción.

En términos generales se puede describir el método del ion-electrón a partir de las secuencias de etapas siguientes:

1. ***A partir de la ecuación iónica sin ajustar, se identifican los átomos que se oxidan y los que se reducen. Para ello se identifican los átomos que experimentan variación en su número de oxidación.***

2. ***Se escriben por separado las correspondientes semirreacciones iónicas de oxidación y de reducción.***

3. *Se ajusta en cada una de ellas el número de átomos de las especies, excepto el oxígeno y el hidrógeno, si aparecen.*

4. *El oxígeno se ajusta añadiendo H_2O en el miembro de la semirreacción en el que sea necesario. Para el ajuste de hidrógeno se procede según sea la reacción en medio ácido o básico.*

    - *Si el medio es ácido, se adiciona el número adecuado de especies H^+ en el miembro de la reacción que lo necesite.*

    - *Si el medio es básico, en vez de añadir H^+ en el miembro que corresponda, se añade H_2O y se añaden en el miembro opuesto tantas especies OH^- como especies H^+ se necesiten.*

5. *Una vez ajustadas las masas, es necesario ajustar las cargas, pues en los dos miembros de cada semirreacción debe existir igual carga negativa, positiva o neutra, para lo cual se suman o se restan el número de electrones necesario.*

6. *Se igualan el número de electrones que aparecen en las dos semirreacciones planteadas. Para ello se busca el mínimo común múltiplo, multiplicando cada una de ellas por un coeficiente hasta conseguir que el número de electrones captados por la especie que se reduce sea igual al número de electrones cedidos por la especie que se oxida.*

7. *Para obtener la ecuación iónica ajustada, se suman las dos semirreacciones y se anulan los electrones que aparecen en los dos miembros. Asimismo, se eliminan o simplifican las moléculas de agua y las especies H^+ y OH^- cuando aparezcan en ambos miembros.*

8. *Si existieran especies que no intervienen, se ajustan por tanteo.*

9. *Para obtener la ecuación molecular, se reemplazan las especies iónicas de la ecuación iónica anterior por las especies moleculares que intervienen en el proceso, manteniendo los coeficientes estequiométricos determinados en las etapas anteriores, siendo en algunos casos necesarios ajustar por tanteo.*

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 1

Dadas las siguientes reacciones:

$$Mg + ½ O_2 \rightarrow MgO$$
$$Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$$

a) Explique lo que ocurre con los electrones de la capa de valencia de los elementos que intervienen en las mismas.
b) ¿Qué tienen en común ambos procesos para el magnesio?
c) ¿Tienen algo en común los procesos que le ocurren al oxígeno y al cloro?

Solución

a) *Los elementos que intervienen son Mg, O y Cl. Las configuraciones electrónicas de los mismos son:*

Mg: [Ne] $3s^2$; O: [He] $2s^22p^4$; Cl: [Ne] $3s^22p^5$

*En la reacción $Mg + ½ O_2 \rightarrow MgO$, el átomo Mg se convierte en el ion Mg^{2+} **perdiendo los dos electrones** de su capa de valencia y adquiriendo la configuración electrónica del átomo de Ne. Asimismo, el átomo O se convierte en el anión O^{2-} **captando dos electrones**, adquiriendo la configuración [Ne] .*

*En la reacción $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$, el átomo Mg se convierte en el ion Mg^{2+} **perdiendo los dos electrones** de su capa de valencia y adquiriendo la configuración electrónica del átomo de Ne. Asimismo, el átomo Cl se convierte en el anión Cl^- **captando un electrón**, adquiriendo la configuración [Ar] .*

b) *Del apartado anterior, se deduce que en ambas reacciones el átomo de magnesio **pierde los dos electrones** de su capa de valencia para convertirse en el ion Mg^{2+}, esto es, sufre un proceso de oxidación según el concepto electrónico de oxidación-reducción.*

*c) Del apartado a), se deduce que los átomos de oxígeno y de cloro, **capturan electrones** para convertirse en las especies iónicas O^{2-} y Cl^- en cada proceso. Según el concepto electrónico de oxidación-reducción, los átomos de oxígeno y de cloro han sufrido una reducción en los procesos planteados.*

Cuestión 2

Razone la certeza o falsedad de las siguientes afirmaciones:
a) Todas las reacciones de combustión son procesos redox.
b) El agente oxidante es la especie que dona electrones en un proceso redox.

Solución

a) ***Cierto***. *El concepto clásico establece que la oxidación es una reacción química en la que en la especie que se oxida se produce una ganancia de oxígeno, mientras que la reducción es la reacción química en la que la especie que se reduce pierde oxígeno. Así, las siguientes reacciones de combustión, son consideradas como oxidaciones en el concepto clásico, afectando la oxidación a las especies C y CO.*

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad ; \quad CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$$

Oxidación *es el proceso en el que un átomo de un elemento o de un compuesto* ***pierde electrones****. Así, en las reacciones de combustión anteriores el átomo de carbono cambia su número de oxidación de 0 (en el C) a +4 (en el* CO_2*) y de +2 (en el CO) a +4 (en el* CO_2*). En ambas reacciones de combustión, el átomo de carbono pierde electrones sufriendo un proceso de oxidación en el concepto electrónico.*

b) ***Falso***. *El agente oxidante produce la oxidación captando electrones.*

Cuestión 3

a) Indique los números de oxidación del nitrógeno y del cloro en las siguientes especies: N_2; NO; N_2O; N_2O_4 ; $HClO_2$; Cl_2 ; HCl
b) Escriba la semirreacción de reducción del HNO_3 a NO y la semirreacción de oxidación del HCl a $HClO_2$.

Solución

a) *Para responder a este apartado nos remitimos al apartado 2 de la introducción teórica donde se recogen las reglas establecidas para la determinación del número de oxidación de un elemento. De acuerdo con dichas reglas, el nitrógeno tiene los siguientes números de oxidación:*
N_2 *: 0 (aplicación de la regla 1)*

NO: +2 para el N dado que al O se le asigna el número de oxidación de -2 (aplicación de las reglas 4 y 8)
N_2O: +1 para el N dado que al O se le asigna el número de oxidación de -2 (aplicación de las reglas 4 y 8)
N_2O_4: +4 para el N dado que al O se le asigna el número de oxidación de -2 (aplicación de las reglas 4 y 8)

El cloro tiene los siguientes números de oxidación en las especies siguientes:
$HClO_2$: +3 para el Cl dado que al O se le asigna el número de oxidación de -2 y al H se le asigna +1 (aplicación de las reglas 3, 4 y 8)
Cl_2: 0 (aplicación de la regla 1)
HCl: -1 para el Cl y +1 para el H (aplicación de las reglas 3 y 8)

b) *Para ello, escribimos por separado, y en forma iónica las dos semirreacciones, una vez que han sido identificadas las especies oxidadas y las reducidas por el cambio en el número de oxidación. Una vez hecho esto, se ajusta la reacción siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3 de ajuste de reacciones redox por el método del ion-electrón.*

$NO_2^- + 2\,H^+ + 1e^- \rightarrow NO + H_2O$ *(ganancia de electrones; reducción)*

$Cl^- + 2H_2O \rightarrow ClO_2^- + 4H^+ + 4\,e^-$ *(pérdida de electrones; oxidación)*[1]

Cuestión 4

a) Defina el concepto electrónico de oxidación y reducción.
b) Indique cuál o cuáles de las semirreacciones siguientes:

$ClO_2^- \rightarrow Cl^-$; $S \rightarrow SO_4^{2-}$; $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$;

corresponden a una oxidación y cuál o cuáles a una reducción.
c) Indique la variación del número de oxidación del cloro, hierro y azufre.

Solución

a) *Para responder a este apartado nos remitimos al apartado 1 donde se establece el concepto electrónico de oxidación-reducción.*

b) y c) El número de oxidación del cloro en las especies ClO_2^- y Cl^- son +3 y -1 respectivamente. Como hay una disminución en el número de oxidación del

---

[1] ***NOTA:*** *Aunque examinamos los cambios del estado de oxidación de un elemento, la oxidación y la reducción afectan a la especie completa en la que se encuentra el elemento. Así, diremos que el NO_2^- se reduce, no solo el N.*

cloro, ello implica que en la semirreación ClO_2^- $\rightarrow$ Cl^- *la especie* ClO_2^- *se reduce pasando el número de oxidación del cloro de +3 a -1 (semirreacción de reducción).*

Los números de oxidación del azufre en las especies S y SO_4^{2-} *son 0 y +6 respectivamente. Como hay un aumento en el número de oxidación del azufre, ello implica que en la semirreación* $S \rightarrow SO_4^{2-}$ *se oxida el azufre que pasa de 0 a +6 (semirreacción de oxidación).*

Los números de oxidación del hierro en las especies Fe^{2+} *y* Fe^{3+} *son +2 y +3 respectivamente. Como hay un aumento en el número de oxidación del hierro, ello implica que en la semirreación* $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ *se oxida la especie* Fe^{2+} *pasando el número de oxidación del hierro de +2 a +3 (semirreacción de oxidación).*

Cuestión 5

De las siguientes reacciones:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$$
$$CuO + NH_3 \rightarrow N_2 + H_2O + Cu$$
$$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$$

a) Justifique si son todos procesos redox.
b) Escriba las semirreacciones redox donde proceda.

Solución

a) *Como no está claro si se produce transferencia de electrones, se recurre al análisis de la posible variación en el número de oxidación, que nos permite identificar procesos de oxidación-reducción.*
Así, en la reacción, $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$*, los números de oxidación de los elementos implicados en ambos miembros se mantienen (+1 para el H; -2 para el O y +4 para el C). Por consiguiente, esta reacción no es un proceso redox.*
En la reacción, $CuO + NH_3 \rightarrow N_2 + H_2O + Cu$*, el cobre, sufre una variación en el número de oxidación de +2 (en el CuO) a 0 (en el Cu). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción en el cobre. De otra parte, el nitrógeno sufre una variación en el número de oxidación de -3 (en el* NH_3*) a 0 (en el* N_2*). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el nitrógeno. Por consiguiente, esta reacción sí es un proceso redox.*
En la reacción, $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$*, el cloro, sufre una variación en el número de oxidación de +5 (en el* $KClO_3$*) a -1 (en el KCl). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción en el cloro. De otra parte, el*

oxígeno sufre una variación en el número de oxidación de -2 (en el $KClO_3$) a 0 (en el O_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el oxígeno. Por consiguiente, esta reacción sí es un proceso redox.

b) *En la reacción, $CuO + NH_3 \rightarrow N_2 + H_2O + Cu$, las semirreaciones implicadas son:*

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ *(reducción)* ; $2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 6\ H^+ + 6e^-$ *(oxidación)*

En la reacción, $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$, las semirreacciones implicadas son:

$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3\ H_2O$; $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$

Cuestión 6

Dadas las siguientes reacciones (sin ajustar):

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$
$$Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

Razone:
a) Si son de oxidación-reducción.
b) ¿Qué especies se oxidan y qué especies se reducen?

Solución

a) *Como no está claro si se produce transferencia de electrones, se recurre al análisis de la posible variación en el número de oxidación, que nos permita identificar procesos de oxidación-reducción.*
Así, en la reacción, $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$, los números de oxidación de los elementos implicados en ambos miembros, se mantienen (+2 para el Ca , +1 para el H y -2 para el O). Por consiguiente, esta reacción no es un proceso redox.
En la reacción, $Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$, la plata, sufre una variación en el número de oxidación de 0 (en el elemento Ag) a +1 (en la especie $AgNO_3$). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en la plata. De otra parte, el nitrógeno sufre una variación en el número de oxidación de +5 (en el HNO_3) a +4 (en el NO_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción en el nitrógeno. Por consiguiente, esta reacción sí es un proceso redox.

b) *Como se ha mencionado en el apartado anterior, la especie que se oxida es la plata metálica (Ag) y la que se reduce es el NO_3^-.*

Cuestión 7

Dadas las siguientes reacciones:

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$
$$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$$
$$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$$

a) Justifique si todas son de oxidación-reducción.
b) Identifique el agente oxidante y el reductor donde proceda.

Solución

a) y b) *Como no está claro si se produce transferencia de electrones, se recurre al análisis de la posible variación en el número de oxidación, que nos permita identificar procesos de oxidación-reducción.*

Así, en la reacción, $NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$, los números de oxidación de los elementos implicados en ambos miembros no se alteran (+1 para el Na, -2 para el O, +5 para el N y +1 para el H). Por consiguiente, esta reacción no es un proceso redox.

En la reacción, $Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$, el cobre, sufre una variación en el número de oxidación de 0 (en el elemento Cu) a +2 (en la especie $CuCl_2$). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el cobre. De otra parte, el cloro sufre una variación en el número de oxidación de 0 (en el Cl_2) a -1 (en el $CuCl_2$). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción en cloro. Por consiguiente, esta reacción sí es un proceso redox. Así pues, el cobre se oxida y el cloro se reduce: ello implica que el cloro es el agente oxidante y el cobre el agente reductor.

En la reacción, $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, el carbono pasa de un estado de oxidación -4, en el metano a +4 en el CO_2, por lo que se trata de una reacción de oxidación. Por consiguiente, esta reacción sí es un proceso redox.

Así pues, el CH_4 se oxida y el O_2 se reduce; ello implica que el O_2 es el agente oxidante y el CH_4 el agente reductor.

Cuestión 8

La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido:

$$MnO_4^- + Cl^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + H_2O$$

Indique, razonando la respuesta, la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:
a) El Cl^- es el agente reductor.

b) El MnO_4^- experimenta una oxidación.
c) En la reacción, debidamente ajustada, se forman 4 moles de H_2O por cada mol de MnO_4^-.

Solución

a) ***Cierto***. *En la reacción dada, el átomo de cloro altera su número de oxidación de -1 (en el Cl^-) a 0 (en el Cl_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el cloro acompañada de una pérdida de electrones según la siguiente semirreacción:*

$$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + 1e^- \quad \text{(pérdida de electrones; oxidación)}$$

*De otra parte, si una especie química pierde electrones, otra ha de ganarlos (reduciéndose). De ello se deduce que el agente reductor es la especie que **pierde** los electrones en un proceso redox.*

b) ***Falso***. *En la reacción dada, el átomo de Mn altera su número de oxidación de + 7 (en el MnO_4^-) a +2 (en el Mn^{2+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_4^- según la siguiente semirreacción de reducción:*

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad \text{(captura de electrones; reducción)}$$

c) ***Cierto***. *Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:*

$$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + 1e^-$$
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, simplemente multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda

$$5\,Cl^- + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5/2\ Cl_2 + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Como puede observarse, en la reacción, debidamente ajustada, se forman también 4 moles de H_2O por cada mol de MnO_4^-.

Cuestión 9

Ajuste la siguiente reacción redox por el método del ion-electrón:

$$MnO_2 + HCl \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + H_2O$$

Solución

1) *Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.*
En la reacción dada, el átomo de cloro altera su número de oxidación de -1 (en el Cl^-) a 0 (en el Cl_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el cloro acompañada de una pérdida de electrones según la siguiente semirreacción:

$$Cl^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\, Cl_2 + 1e^- \quad \text{(pérdida de electrones; oxidación)}$$

De otra parte, en la reacción dada, el átomo de Mn altera su número de oxidación de + 4 (en el MnO_2) a +2 (en el Mn^{2+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_2 según la siguiente semirreacción de reducción:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \quad \text{(captura de electrones; reducción)}$$

2) *Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:*

$$Cl^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\, Cl_2 + 1e^-$$
$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, simplemente multiplicamos la semirreacción de oxidación por 2 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda

$$2\, Cl^- + MnO_2 + 4H^+ \rightarrow Cl_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$$

Cuestión 10

El permanganato de potasio ($KMnO_4$) reacciona con el nitrito de sodio ($NaNO_2$) en medio básico obteniéndose dióxido de manganeso (II) y nitrato de sodio ($NaNO_3$). Ajuste la reacción redox por el método del ion-electrón:

Solución

En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:

$$KMnO_4 + NaNO_2 \rightarrow MnO_2 + NaNO_3$$

1) *Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.*

   En la reacción establecida, el átomo de nitrógeno altera su número de oxidación de +3 (en el $NaNO_2$*) a +5 (en el* $NaNO_3$*). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación de la especie* NO_2^- *a* NO_3^-*.*

   De otra parte, en la misma reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +7 (en el $KMnO_4$*) a +4 (en el* MnO_2*). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie* $KMnO_4$ *a* MnO_2 *.*

2) *Identificadas las especies que se oxidan y las que se reducen, se procede a escribir las semirreacciones de oxidación y de reducción, sin ajustar:*

$$NO_2^- \rightarrow NO_3^- \text{ (oxidación)}$$
$$MnO_4^- \rightarrow MnO_2 \text{ (reducción)}$$

3) *Se ajusta los átomos de las semirreacciones redox añadiendo iones* OH^- *(medio básico) para el ajuste de los átomos de oxígeno y moléculas de* H_2O *para el ajuste de los átomos de hidrógeno, equilibrando las cargas eléctricas con electrones:*

$$NO_2^- + 2\,OH^- \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2e^-$$
$$MnO_4^- + 2\,H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4\,OH^-$$

4) *Se multiplica la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2 y se suman, eliminando los electrones igualados:*

$$3\,NO_2^- + 6\,OH^- + 2\,MnO_4^- + 4\,H_2O \rightarrow 3\,NO_3^- + 3\,H_2O + 2\,MnO_2 + 8\,OH^-$$

5) Se compensan en ambos miembros las moléculas de H_2O y los iones OH^- quedando la siguiente reacción en su forma iónica ajustada:

$$3\ NO_2^- + 2\ MnO_4^- + H_2O \rightarrow 3\ NO_3^- + 2\ MnO_2 + 2\ OH^-$$

6) Finalmente, se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta los iones que intervienen en la reacción (por ejemplo, Na^+, K^+, etc.):

$$3\ NaNO_2 + 2\ KMnO_4 + H_2O \rightarrow 3\ NaNO_3 + 2\ MnO_2 + 2\ KOH$$

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Problema 1

Dada la siguiente reacción: $As + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_3 + NO$
a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
b) Calcule el número de moléculas de NO que se pueden obtener a partir de 1'2 moles de As.

Solución

a) *En primer lugar, por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.*

En la reacción establecida, el átomo de arsénico altera su número de oxidación de 0 (en el As) a +3 (en el H_3AsO_3). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el arsénico acompañada de una pérdida de electrones según la siguiente semirreacción:

$$As + 3\ H_2O \rightarrow AsO_3^{3-} + 6\ H^+ + 3e^-$$

En la reacción establecida, el átomo de nitrógeno altera su número de oxidación de +5 (en el NO_3^-) a +2 (en el NO). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie HNO_3 a NO según la semirreacción:

$$NO_3^- + 4\ H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$$

Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:

$$As + 3\ H_2O \rightarrow AsO_3^{3-} + 6\ H^+ + 3e^-$$
$$NO_3^- + 4\ H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, y el número de electrones transferidos en cada semirreacción es el mismo, se procede a sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro. Así, queda la siguiente ecuación:

$$As + NO_3^- + 4\ H^+ + 3\ H_2O \rightarrow AsO_3^{3-} + NO + 2\ H_2O + 6\ H^+$$

Las moléculas de H_2O y los iones H^+ que aparecen en ambas semirreacciones en los dos miembros se compensan, quedando la reacción siguiente en su forma iónicas:

$$As + NO_3^- + H_2O \rightarrow AsO_3^{3-} + NO + 2\,H^+$$

b) *A partir de la estequiometría de la ecuación, se establece que 1 mol de As produce un mol de NO. Así pues con 1'2 moles de As se obtendrá 1'2 moles de NO. Teniendo en cuenta que 1 mol de cualquier especie contiene el número de Avogadro de la misma especie, en 1'2 moles de NO habrá el siguiente número de moléculas de NO:*

$$n = 1'2 \times 6'023 \times 10^{23} = 7'227 \times 10^{23} \text{ moléculas de NO}$$

Problema 2

Cuando el óxido de manganeso(IV) reacciona con ácido clorhídrico se obtiene cloro, cloruro de manganeso(II) y agua.

a) Ajuste esta reacción por el método del ion-electrón.
b) Calcule el volumen de cloro, medido a 20ºC y 700 mm de mercurio de presión, que se obtiene cuando se añade un exceso de ácido clorhídrico sobre 20 g de un mineral que contiene un 75% en peso de riqueza en dióxido de manganeso.

Datos. R = 0'082 atm· L· K^{-1}· mol^{-1}. Masas atómicas: O = 16; Mn = 55.

Solución

a) *En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:*

$$MnO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + H_2O$$

1) *Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.*
En la reacción establecida, el átomo de cloro altera su número de oxidación de -1 (en el HCl) a 0 (en el Cl_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el cloro acompañada de una pérdida de electrones según la siguiente semirreacción:

$$Cl^- \rightarrow \tfrac{1}{2}\,Cl_2 + 1e^- \quad \text{(pérdida de electrones; oxidación)}$$

De otra parte, en la misma reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +4 (en el MnO_2) a +2 (en el $MnCl_2$). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_2 según la siguiente semirreacción de reducción:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \text{ (captura de electrones; reducción)}$$

2) *Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:*

$$Cl^- \rightarrow ½\, Cl_2 + 1e^-$$
$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, simplemente multiplicamos la semirreacción de oxidación por 2 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la siguiente ecuación:

$$2\, Cl^- + MnO_2 + 4H^+ \rightarrow Cl_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$$

3) *Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado al número de especies HCl de los reactivos, y que el cloro está presente en los reactivos como Cl_2 y $MnCl_2$.*

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

b) *Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el MnO_2 y el HCl que según la reacción ajustada deben estar en la siguiente relación estequiométrica: MnO_2 : 4HCl. Como el HCl se añade en exceso, los cálculos los hacemos para el reactivo limitante, en este caso el MnO_2.*

Calculemos el número de moles de MnO_2 contenidos en los 20 g del mineral. Para ello, tenemos en cuenta la masa molecular del MnO_2 y la riqueza en MnO_2 del mineral:

$$M_m(MnO_2) = [\, 55 + (\, 16 \times 2)] \ g \cdot mol^{-1} = 87\ g \cdot mol^{-1}$$

$$\text{masa de } MnO_2 \text{ en el mineral} = 0'75 \times 20\ g = 15\ g$$

moles de MnO_2 en el mineral = 15 g / 87 g·mol^{-1} = 0'172 moles de MnO_2
En la reacción ajustada la relación estequiométrica entre el MnO_2 y el Cl_2 es 1:1.
Así pues el número de moles disponibles de MnO_2 = número de moles de Cl_2 que se obtiene.

Haciendo uso de la ecuación de los gases perfectos: P·V = n·R·T, podemos determinar el volumen de cloro obtenido en las condiciones del problema.

P= 700 mm de Hg/760 mm·atm^{-1} = 0'921 atm
n = número de moles de Cl_2 = 0'172 moles
T= 20ºC = 293K
R= 0'082 atm· L· K^{-1}· mol^{-1}

Despejando V de la ecuación de los gases perfectos y sustituyendo en ella los correspondientes valores y unidades de n, R, T y P, se obtiene el volumen de cloro obtenido:

V(Cl_2) = 4'48 litros de Cl_2 medido a 700 mm de Hg y 20ºC

Problema 3

El yodo (I_2) reacciona con el ácido nítrico diluido formando ácido yódico (HIO_3) y dióxido de nitrógeno.
a) Ajuste la reacción por el método del ion-electrón.
b) Calcule los gramos de yodo y de ácido nítrico necesarios para obtener 2 litros de NO_2 (g) medidos en condiciones normales.
Datos. Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16; I = 127.

Solución

a) *En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:*

$$I_2 + HNO_3 \rightarrow HIO_3 + NO_2$$

1) Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.
En la reacción establecida, el átomo de yodo altera su número de oxidación de 0 (en el I_2) a +5 (en el HIO_3). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación en el yodo acompañada de una pérdida de electrones según la siguiente semirreacción:

$$\frac{1}{2} I_2 + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + 6\ H^+ + 5e^- \quad \text{(pérdida de electrones; oxidación)}$$

De otra parte, en la misma reacción, el átomo de nitrógeno altera su número de oxidación de +5 (en el HNO_3*) a +4 (en el* NO_2*). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie* NO_3^- *según la siguiente semirreacción de reducción:*

$$NO_3^- + 2H^+ + 1e^- \rightarrow NO_2 + H_2O \text{ (captura de electrones; reducción)}$$

2) *Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:*

$$\tfrac{1}{2} I_2 + 3H_2O \rightarrow IO_3^- + 6 H^+ + 5e^-$$
$$NO_3^- + 2H^+ + 1e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, simplemente multiplicamos la semirreacción de oxidación por 1 y la de reducción por 5. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:

$$\tfrac{1}{2} I_2 + 3 H_2O + 5 NO_3^- + 10 H^+ \rightarrow HIO_3 + 5 H^+ + 5 NO_2 + 5 H_2O$$

3) *Las moléculas de* H_2O *y los iones* H^+ *que aparecen en ambas semirreacciones en los dos miembros se compensan, quedando la reacción siguiente:*

$$\tfrac{1}{2} I_2 + 5 NO_3^- + 5 H^+ \rightarrow HIO_3 + 5 NO_2 + 2 H_2O$$

4) *Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies* H^+ *está asociado al número de especies* HNO_3 *de los reactivos, quedando la siguiente reacción molecular ajustada:*

$$\tfrac{1}{2} I_2 + 5 HNO_3 \rightarrow HIO_3 + 5 NO_2 + 2 H_2O$$

b) *Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el* I_2 *y el* HNO_3 *que según la reacción ajustada deben estar en la siguiente relación estequiométrica con el producto (*NO_2*) obtenido:*

$$\tfrac{1}{2} I_2 : 5 NO_2 ;\ 5 HNO_3 : 5 NO_2 \ (1 HNO_3 : 1 NO_2)$$

A partir de los datos del problema, calculemos el número de moles de NO_2 *que se desea obtener. Para ello hay que tener en cuenta que un mol de cualquier*

sustancia en fase gas, ocupa un volumen de 22'4 litros en condiciones normales.

Número de moles de NO_2 *= 2 L /22'4* $L\cdot mol^{-1}$ *= 0'089 moles de* NO_2

Calculemos las masas moleculares del I_2 *y del* HNO_3*:*

$$M_m(I_2) = 2 \times 127\ g\cdot mol^{-1} = 254\ g\cdot mol^{-1}$$

$$M_m(HNO_3) = [1 + 14 + (3 \times 16)]\ g\cdot mol^{-1} = 63\ g\cdot mol^{-1}$$

A partir de los datos anteriores y teniendo en cuenta las relaciones estequiométricas que guardan entre sí los reactivos con el producto NO_2*, se determina los gramos de* I_2 *y de* HNO_3 *que se pide, de la forma siguiente:*

i) gramos de yodo: ½ I_2 */5* NO_2 *= x moles de* I_2 */0'089 moles de* NO_2

x = 0'0089 moles de I_2 *; 0'0089 moles x 254* $g\cdot mol^{-1}$ *= 2'260 g de* I_2

ii) gramos de HNO_3*: 1* HNO_3*:1* NO_2 *= y moles de* HNO_3*/0'089 moles de* NO_2

y = 0'089 moles de HNO_3 *; 0'089 moles x 63* $g\cdot mol^{-1}$ *= 5'607 g de* HNO_3

Problema 4

El I_2O_5 oxida al CO, gas muy tóxico, a dióxido de carbono en ausencia de agua, reduciéndose él a I_2.

a) Ajuste la reacción molecular por el método del ion-electrón.

b) Calcule los gramos de I_2O_5 necesarios para oxidar 10 litros de CO que se encuentran a 75ºC y 700 mm de mercurio de presión.

Datos. R = 0'082 $atm\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$. Masas atómicas: C = 12; O = 16; I = 127.

Solución

a) *En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:*

$$I_2O_5 + CO \rightarrow I_2 + CO_2$$

1) *Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.*
En la reacción establecida, el átomo de yodo altera su número de oxidación de +5 (en el I_2O_5*) a 0 (en el* I_2*). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie* I_2O_5 *según la siguiente semirreacción de reducción:*

$$I_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 5H_2O$$ *(captura de electrones; reducción)*

De otra parte, en la misma reacción, el átomo de carbono altera su número de oxidación de +2 (en el CO) a +4 (en el CO_2*). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación de la especie CO según la siguiente semirreacción de oxidación:*

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$ *(pérdida de electrones; oxidación)*

2) *Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:*

$$I_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \rightarrow I_2 + 5H_2O$$
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, simplemente multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:

$$I_2O_5 + 10H^+ + 5CO + 5H_2O \rightarrow I_2 + 5H_2O + 5CO_2 + 10H^+$$

3) *Las moléculas de* H_2O *y los iones* H^+ *que aparecen en ambas semirreacciones en los dos miembros se compensan, quedando la reacción siguiente en su forma molecular:*

$$I_2O_5 + 5CO \rightarrow I_2 + 5CO_2$$

b) *Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el* I_2O_5 *y el CO que según la reacción ajustada están en la siguiente relación estequiométrica:* $1\ I_2O_5 : 5\ CO$

Calculemos los moles de CO que se corresponden con los 10 litros de CO medido a 75ºC y 700 mm de Hg. Para ello hacemos uso de la ecuación de los gases perfectos: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$*, usando los valores siguientes:*

$$P = 700 \text{ mm de Hg}/760 \text{ mm}\cdot\text{atm}^{-1} = 0'921 \text{ atm}$$
$$V = 10 \text{ L}$$
$$T = 75ºC = 348 \text{ K}$$
$$R = 0'082 \text{ atm}\cdot \text{L}\cdot \text{K}^{-1}\cdot \text{mol}^{-1}$$

Despejando n de la ecuación de los gases perfectos y sustituyendo en ella los correspondientes valores y unidades de P,V,T y R se obtiene el número de moles de CO:

$$n = 0'322 \text{ moles de CO}$$

A partir de la relación entre el número de moles de I_2O_5 y de CO (1 I_2O_5 : 5 CO) calculamos el número de moles de I_2O_5 que se necesitan para oxidar 10 L de CO en las condiciones del problema, teniendo en cuenta la masa molar del I_2O_5 (M_m= 334 g·mol^{-1})

moles de I_2O_5 : 1 I_2O_5 /5 CO = x moles de I_2O_5 /0'322 moles de CO

x = 0'0644 moles de I_2O_5 ; 0'0644 moles x 334 g·mol^{-1} = 21'51 g de I_2O_5

Problema 5

El monóxido de nitrógeno gaseoso (NO) se prepara por reacción del cobre metálico con ácido nítrico, obteniéndose, además, nitrato de cobre (II) y agua.

a) Ajuste por el método del ion electrón la reacción anterior.
b) ¿Cuántos moles de ácido y qué peso de cobre se necesitan para preparar 5 L de NO, medidos a 730 mm de mercurio y a la temperatura de 25ºC?

Datos. R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}.
Masas atómicas: H = 1; N = 14; O = 16; Cu = 63'5.

Solución

a) *En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:*

$$Cu + HNO_3 \rightarrow NO + Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

1) Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.
En la reacción establecida, el átomo de cobre cambia su número de oxidación de 0 (en el Cu) a +2 (en el $Cu(NO_3)_2$). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del cobre metálico, según la siguiente semirreacción de oxidación:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \text{ (pérdida de electrones; oxidación)}$$

Asimismo, en la reacción establecida, el átomo de nitrógeno cambia su número de oxidación de +5 (en el HNO_3) a +2 (en el NO). Esta disminución del

número de oxidación implica una reducción de la especie NO_3^- según la siguiente semirreacción de reducción:

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O \text{ (captura de electrones; reducción)}$$

2) *Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:*

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$
$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:

$$3Cu + 2\,NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 2NO + 3Cu^{2+} + 4H_2O$$

3) *Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado al número de especies HNO_3 de los reactivos, y el Cu^{2+} se expresa como $Cu(NO_3)_2$ quedando la siguiente reacción molecular ajustada:*

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 \rightarrow 2\,NO + 3\,Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$$

b) *Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el cobre metálico y el ácido nítrico que según la reacción ajustada están en las siguientes relaciones estequiométricas con el NO de la reacción: 3 Cu : 2 NO y 8 HNO_3: 2 NO (o lo que es lo mismo, 4 HNO_3: 1 NO)*

Calculemos los moles de NO que se corresponden con los 5 L de NO medido a 25ºC y 730 mm de Hg. Para ello hacemos uso de la ecuación de los gases perfectos: $P·V = n·R·T$, usando los valores siguientes:

$$P = 730 \text{ mm de Hg}/760 \text{ mm}·\text{atm}^{-1} = 0'960 \text{ atm}$$
$$V = 5 \text{ L}$$
$$T = 25ºC = 298 \text{ K}$$
$$R = 0'082 \text{ atm}·\text{L}·\text{K}^{-1}·\text{mol}^{-1}$$

Despejando n de la ecuación de los gases perfectos y sustituyendo en ella los correspondientes valores y unidades de P,V,T y R se obtiene el número de moles de CO:

n = 0'196 moles de NO

A partir de las relaciones estequiométricas establecidas entre el número de moles de los reactivos Cu y HNO_3 y del producto NO calculamos el número de moles de cobre metálico y de ácido nítrico, que se necesitan para preparar los 5 litros de NO en las condiciones del problema; teniendo en cuenta la masa atómica molar del Cu (M_a= 63'5 g·mol^{-1}) calculamos los gramos de cobre.

i) moles de HNO_3: 4 HNO_3/1 NO = x moles de HNO_3/0'196 moles de NO

x = 0'784 moles de HNO_3

ii) gramos de Cu : 3 Cu/2 NO = y moles de Cu/0'196 moles de NO

y = 0'294 moles de Cu ; 0'294 moles x 63'5 g·mol^{-1} = 18'67 g de cobre metálico

Problema 6

El ácido sulfúrico reacciona con cobre para dar sulfato de cobre (II), dióxido de azufre y agua.

a) Ajuste, por el método del ión electrón, la reacción molecular.
b) ¿Qué masa de sulfato de cobre (II) se puede preparar por la acción de 2 mL de ácido sulfúrico del 96% de riqueza en peso y densidad 1,84 g/mL sobre cobre en exceso?

Datos. Masas atómicas: H = 1; O = 16; S = 32; Cu = 63,5.

Solución

a) *En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:*

$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$$

1) Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.
En la reacción establecida, el átomo de cobre altera su número de oxidación de 0 (en el Cu) a +2 (en el $CuSO_4$). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del cobre metálico, según la siguiente semirreacción de oxidación:

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (pérdida de electrones; oxidación)

De otra parte, en la reacción establecida, el átomo de azufre altera su número de oxidación de +6 (en el H_2SO_4) a +4 (en el SO_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie SO_4^{2-} según la siguiente semirreacción de reducción:

$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$ (captura de electrones; reducción)

2) *Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:*

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$
$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$$

Se observa que el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, siendo el número de electrones transferidos el mismo en cada semirreacción. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:

$$Cu + SO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

3) *Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado al número de especies H_2SO_4 de los reactivos, y el Cu^{2+} se expresa como $CuSO_4$ quedando la siguiente reacción molecular ajustada:*

$$Cu + 2\ H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

b) *Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el cobre metálico en exceso y el ácido sulfúrico que según la reacción ajustada guarda la siguiente relación estequiométrica con el $CuSO_4$ de la reacción: 2 H_2SO_4 : 1$CuSO_4$.*

El siguiente paso es determinar el número de moles de H_2SO_4 contenidos en los 2 mL del ácido de la especificación dada.

Como la densidad del ácido es 1'84 $g \cdot mL^{-1}$, la masa de H_2SO_4 será:

$$M = 1'84\ g \cdot mL^{-1} \times 2\ mL = 3'68\ g\ de\ H_2SO_4$$

Como la riqueza del ácido es del 75 % en peso, la masa de H_2SO_4 puro contenida en 3'68 g será:

$$m = 0'75 \times 3'68\ g = 2'76\ g$$

A partir de la masa molecular del H_2SO_4 (M_m= 98 g·mol^{-1}) calculamos los moles de H_2SO_4.

Número de moles de H_2SO_4 = 2'76 g/98 g·mol^{-1} = 0'028 moles

Con el número de moles de H_2SO_4 y teniendo en cuenta la relación esteqiométrica 2 H_2SO_4 : $CuSO_4$, calculamos el número de moles de $CuSO_4$:

moles de $CuSO_4$: ***2 H_2SO_4/1$CuSO_4$ = 0'028 moles de H_2SO_4 / n moles de $CuSO_4$***

n = 0'014 moles de $CuSO_4$

A partir de la masa molecular del $CuSO_4$ (M_m = 159'5 g·mol^{-1}) calculamos la masa de $CuSO_4$:

masa de $CuSO_4$ = 0'014 moles x 159'5 g·mol^{-1} = 2'233 gramos de $CuSO_4$

Problema 7

El ácido sulfúrico concentrado reacciona con el bromuro de potasio según la reacción:

$$H_2SO_4 + KBr \rightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$$

a) Ajuste, por el método del ion electrón, la reacción anterior.
b) Calcule el volumen de bromo líquido (densidad 2,92 g/mL) que se obtendrá al tratar 90,1 g de bromuro de potasio con suficiente cantidad de ácido sulfúrico.

Datos. Masas atómicas: K = 39; Br = 80.

Solución

a)

1) Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.
En la reacción establecida, el átomo de bromo altera su número de oxidación de -1(en el KBr) a 0 (en el Br_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del Br^-, según la siguiente semirreacción de oxidación:

$2\ Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$ (pérdida de electrones; oxidación)

De otra parte, en la reacción establecida, el átomo de azufre altera su número de oxidación de +6 (en el H_2SO_4) a +4 (en el SO_2). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie SO_4^{-2} según la siguiente semirreacción de reducción:

$SO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$ *(captura de electrones; reducción)*

2) *Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:*

$$2\ Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$$
$$SO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$$

Se observa que el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, siendo el número de electrones transferidos el mismo en cada semirreacción. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:

$$2Br^- + SO_4^{-2} + 4H^+ \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

3) *Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado al número de especies H_2SO_4 de los reactivos, quedando la siguiente reacción molecular ajustada:*

$$2KBr + 2H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + K_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

b) *Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el ácido sulfúrico en exceso y el KBr que según la reacción ajustada guarda la siguiente relación estequiométrica con el Br_2 de la reacción: 2 KBr :1 Br_2 .*

El siguiente paso es determinar el número de moles de KBr contenidos en los 90'1 g de KBr.

A partir de la masa molecular del KBr (M_m= 119 g·mol^{-1}) calculamos los moles de KBr:

Número de moles de KBr = 90'1 g/119 g·mol^{-1} = 0'757 moles

Con el número de moles de KBr y teniendo en cuenta la relación estequiométrica:

2 KBr /1 Br_2 = 0'757 moles de KBr / n moles de Br_2

n = 0'3785 moles de Br_2

A partir de la masa molar del Br_2 (M_m = 160 g·mol^{-1}) calculamos la masa de Br_2:

masa de Br_2 = 0'3785 moles x 160 g·mol^{-1} = 60'56 gramos de Br_2

A partir del dato de la densidad del Br_2 líquido, calculamos el volumen del mismo:

$$V = 60'56\ g/2'92\ g\cdot mL^{-1} = 20'74\ mL\ de\ Br_2\ líquido$$

Problema 8

El ácido nítrico (HNO_3) reacciona con el sulfuro de hidrógeno (H_2S) dando azufre elemental (S), monóxido de nitrógeno (NO) y agua.

a) Escriba y ajuste por el método del ion electrón la reacción correspondiente.

b) Determine el volumen de H_2S, medido a 60ºC y 1 atmósfera, necesario para que reaccione con 500 mL de HNO_3 0'2 M.

Dato: $R = 0'082\ atm\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$.

Solución

a) *En primer lugar se escriben los reactivos y los productos de la reacción sin ajustar:*

$$HNO_3 + H_2S \rightarrow S + NO + H_2O$$

1) Por medio del análisis de las variaciones en el número de oxidación, se localizan las especies que se oxidan y que se reducen.

En la reacción establecida, el átomo de azufre altera su número de oxidación de -2 (en el H_2S) a 0 (en el S). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación de la especie S^{2-}, según la siguiente semirreacción de oxidación:

$$S^{2-} \rightarrow S + 2e^- \ (pérdida\ de\ electrones;\ oxidación)$$

De otra parte, en la reacción establecida, el átomo de nitrógeno altera su número de oxidación de +5 (en el HNO_3) a +2 (en el NO). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie NO_3^-, según la siguiente semirreacción de reducción:

$$NO_3^- + 4\ H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O \ (captura\ de\ electrones;\ reducción)$$

2) Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:

$$S^{2-} \rightarrow S + 2e^-$$
$$NO_3^- + 4\ H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2\ H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:

$$2\ NO_3^- + 8\ H^+ + 3\ S^{2-} \rightarrow 3\ S + 2\ NO + 4\ H_2O$$

3) *Se trasladan los resultados a la reacción molecular, reordenándose lo que sea necesario, o terminando de ajustar a tanteo; para ello se tiene en cuenta que el número de especies H^+ está asociado tanto al número de especies HNO_3 como de H_2S de los reactivos, quedando la siguiente reacción molecular ajustada:*

$$2\ HNO_3 + 3\ H_2S \rightarrow 3\ S + 2\ NO + 4\ H_2O$$

b) *Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son el HNO_3 y el H_2S que según la reacción ajustada guardan entre sí la siguiente relación estequiométrica: $2\ HNO_3 / 3\ H_2S$.*

El siguiente paso es determinar el número de moles de HNO_3 contenidos en los 500 mL del ácido de la especificación dada.

Número de moles de HNO_3 = 0'5 L x 0'2 moles·L^{-1} = 0'1 mol

Con el número de moles de HNO_3 y teniendo en cuenta la relación esteqiométrica $2\ HNO_3 : 3\ H_2S$ calculamos el número de moles de H_2S:

moles de H_2S: ***$2\ HNO_3 / 3\ H_2S$ = 0'1 mol de HNO_3 / n moles de H_2S***

Despejando el valor de n, se obtiene:

n = 0'15 moles de H_2S

Para el cálculo del volumen de H_2S hacemos uso de la ecuación de los gases perfectos, $P·V = n·R·T$, usando los valores siguientes:

P = 1 atm
T = 60ºC = 333 K
n = 0'15 moles de H_2S
R = 0'082 atm· L· K^{-1}· mol^{-1}

Despejando V de la ecuación de los gases perfectos y sustituyendo en ella los correspondientes valores y unidades de P,n,T y R se obtiene el volumen de H_2S:

$$V = 4'1 L \text{ de } H_2S$$

Problema 9

En medio ácido, el ion cromato oxida al ion sulfito según la ecuación:

$$CrO_4^{2-} + SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + SO_4^{2-} + H_2O$$

a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón.

b) Si 25 mL de una disolución de Na_2SO_3 reaccionan con 28'1 mL de disolución 0'088 M de K_2CrO_4 , calcule la molaridad de la disolución de Na_2SO_3.

Solución

a) *Para establecer las semirreacciones redox, identificamos las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación.*

Así, en la reacción establecida, el átomo de azufre altera su número de oxidación de +4 (en el SO_3^{2-}) a +6 (en el SO_4^{2-}). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación de la especie SO_3^{2-} , según la siguiente semirreacción de oxidación:

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \text{ (pérdida de electrons; oxidación)}$$

De otra parte, en la reacción establecida, el átomo de cromo altera su número de oxidación de +6 (en el CrO_4^{2-}) a +3 (en el Cr^{3+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie CrO_4^{2-}, según la siguiente semirreacción de reducción:

$$CrO_4^{2-} + 8 H^+ + 3e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4 H_2O \text{ (captura de electrones; reducción)}$$

2) *Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción de los apartados anteriores, se establece:*

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$
$$CrO_4^{2-} + 8 H^+ + 3e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4 H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a

multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda:

$$3\ SO_3^{2-} + 2\ CrO_4^{2-} + 3\ H_2O + 16\ H^+ \rightarrow 3\ SO_4^{2-} + 2\ Cr^{3+} + 8\ H_2O + 6\ H^+$$

3) *Compensando en ambos miembros las moléculas de H_2O y las especies H^+, queda la siguiente reacción iónica ajustada:*

$$3\ SO_3^{2-} + 2\ CrO_4^{2-} + 10\ H^+ \rightarrow 3\ SO_4^{2-} + 2\ Cr^{3+} + 5\ H_2O$$

b) *Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría, relacionado con una valoración redox basada en la reacción del problema. En este caso los reactivos implicados son el SO_3^{2-} y el CrO_4^{2-} que de acuerdo con la reacción ajustada guardan entre sí la siguiente relación estequiométrica :*
$3\ SO_3^{2-} : 2\ CrO_4^{2-}$.

A partir de los datos del problema, calculamos los moles de CrO_4^{2-} consumidos en la valoración redox:

Número de moles de CrO_4^{2-} = 28’1x10^{-3} L x 0’088 moles·L^{-1} = 2’472 x 10^{-3} moles

Con el número de moles de CrO_4^{2-} y teniendo en cuenta la relación esteqiométrica $3\ SO_3^{2-} : 2\ CrO_4^{2-}$, calculamos el número de moles de SO_3^{2-}: número de moles de SO_3^{2-}:

$3\ SO_3^{2-}/2\ CrO_4^{2-}$ = n moles de SO_3^{2-}/2’472 x 10^{-3} moles CrO_4^{2-}

Despejando el valor de n, se obtiene:

n = 3’708 x 10^{-3} moles de SO_3^{2-}

Para el cálculo de la molaridad M de la disolución de Na_2SO_3 , tenemos en cuenta el volumen que ha reaccionado.

M = 3’708 x 10^{-3} moles de SO_3^{2-}/25 x 10^{-3} L de disolución = 0’148 M

Problema 10

La siguiente reacción redox tiene lugar en medio ácido:

$$MnO_4^- + Ag + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Ag^+ + H_2O$$

a) Ajuste esta reacción por el método del ion electrón.
b) Calcule los gramos de plata metálica que podría ser oxidada por 50 mL de una disolución acuosa de MnO_4^- 0'2 M.

Dato: Masa atómica, Ag = 108.

Solución

a) *Para establecer las semirreacciones redox, identificamos las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación.*

Así, en la reacción dada, el átomo de plata altera su número de oxidación de 0 (en la especie Ag) a +1 (en la especie Ag^+). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación de la plata metálica, según la siguiente semirreacción de oxidación:

$$Ag \rightarrow Ag^+ + 1e^- \text{ (pérdida de electrones; oxidación)}$$

De otra parte, en esta reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +7 (en el MnO_4^-) a +2 (en el Mn^{2+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_4^-, según la siguiente semirreacción de reducción:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O \text{ (captura de electrones; reducción)}$$

2) Combinando las semirreacciones de oxidación y de reducción del apartado anterior, se establece:

$$Ag \rightarrow Ag^+ + 1e^-$$
$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:

$$MnO_4^- + 5\,Ag + 8\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Ag^+ + 4\,H_2O$$

b) *Este apartado del ejercicio es un problema de estequiometría. En este caso los reactivos implicados son la plata metálica y el MnO_4^- que de acuerdo con la reacción ajustada guardan entre sí la siguiente relación estequiométrica:*

1 MnO_4^- : 5 Ag

A partir de los datos del problema, calculamos los moles de MnO_4^- consumidos en este proceso redox:

Número de moles de MnO_4^- = 50×10^{-3} L x 0'2 moles·L^{-1} = 10^{-2} moles

Con el número de moles de MnO_4^- y teniendo en cuenta la relación esteqiométrica MnO_4^- : 5 Ag , calculamos el número de moles de plata metálica que se oxidarían:

número de moles de Ag: 1 MnO_4^-/5 Ag = 10^{-2} moles de MnO_4^-/n moles de Ag

Despejando el valor de n, se obtiene:

n = 5×10^{-2} moles de Ag

Para el cálculo de los gramos de plata, tenemos en cuenta la masa atómica de la plata:

m = 5×10^{-2} moles de Ag x 108 g· mol^{-1} = 5'4 gramos de Ag

Problema 11

En una valoración, 31'25 mL de una disolución 0'1 M de $Na_2C_2O_4$ (oxalato de sodio) en medio ácido consumen 17'38 mL de una disolución de $KMnO_4$ de concentración desconocida. Sabiendo que el oxalato pasa a CO_2 y el permanganato a Mn^{2+}.

a) Ajuste la ecuación iónica por el método del ion-electrón.

b) Calcule la concentración de la disolución de $KMnO_4$.

Datos: Masas atómicas: O = 16; K = 39; Mn = 55.

Solución

a) *Para establecer las semirreacciones redox, identificamos las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación. Para ello escribimos las semirreacciones de los reactivos y productos en su forma iónica:*

$$C_2O_4^{2-} \rightarrow CO_2$$
$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

Ello nos permitirá identificar las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación.

Así, en la reacción dada, el átomo de carbono altera su número de oxidación de +3 (en la especie $C_2O_4^{2-}$) a +4 (en la especie CO_2). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del $C_2O_4^{2-}$ hasta CO_2, según la siguiente semirreacción de oxidación:

$$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2\ CO_2 + 2e^-$$ *(pérdida de electrones; oxidación)*

De otra parte, en esta reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +7 (en el MnO_4^-) a +2 (en el Mn^{2+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_4^-, según la siguiente semirreacción de reducción:

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$$ *(captura de electrones; reducción)*

Combinando a continuación las semirreacciones de oxidación y de reducción del apartado anterior, se establece:

$$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2\ CO_2 + 2e^-$$
$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 2. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:

$$5\ C_2O_4^{2-} + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \rightarrow 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

b) *Las relaciones estequiométricas entre las especies oxalato y permanganato ($5\ C_2O_4^{2-}/2\ MnO_4^-$) de la ecuación anterior, nos permitirá resolver este apartado.*
En primer lugar, calculemos los moles de oxalato consumidos en la reacción, mediante la siguiente expresión:

Número de moles de $C_2O_4^{2-}$ = 31´25 x 10^{-3} L x 0'1 moles·L^{-1} = 31´25 x 10^{-4} moles

Con el número de moles de $C_2O_4^{2-}$ y teniendo en cuenta la relación estequiométrica $5\ C_2O_4^{2-}:2\ MnO_4^-$, calculamos el número de moles de MnO_4^- que se consumen en la valoración:

número de moles de MnO_4^- :

$$5\ C_2O_4^{2-}/2\ MnO_4^{-} = 31'25x\ 10^{-4}\ \text{moles de}\ C_2O_4^{2-}/n\ \text{moles de}\ MnO_4^{-}$$

Despejando el valor de n, se obtiene:

$$n = 1'25 \times 10^{-3}\ \text{moles de}\ MnO_4^{-}$$

Para el cálculo de la concentración c de la disolución de $KMnO_4$, tenemos en cuenta el volumen de disolución de $KMnO_4$ consumidos en la reacción:

$$1'25 \times 10^{-3}\ \text{moles de}\ MnO_4^{-} = 17'38 \times 10^{-3}\ L \times c\ \text{moles}\cdot L^{-1}$$

Despejando el valor de c, se obtiene:

$$c = 0'072\ M$$

6.2.- Reacciones de oxidación – reducción

Aspectos teóricos: Valoraciones redox

6.2.1. Valoraciones redox. Equivalentes de oxidación-reducción

Las reacciones de valoración redox tienen una gran importancia en la Química pues en ellas la concentración de una especie oxidante o reductora en disolución se puede calcular usando otra especie reductora u oxidante de concentración conocida. El ejercicio anterior ***(problema 11)*** *plantea una reacción tipo de valoración redox.*

La relación estequiométrica, en la propia reacción de valoración redox debidamente ajustada, permite establecer las relaciones entre el número de moles de la especie que se oxida y el número de moles de la especie que se reduce. Así, por ejemplo, en el ***problema 11****, la reacción de valoración redox ajustada es:*

$$5\ C_2O_4^{2-} + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \rightarrow 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

De esta ecuación se deduce que por cada 5 moles de $C_2O_4^{2-}$, reaccionan 2 moles de MnO_4^-.

Al igual que ocurre en las reacciones de valoración ácido-base, cuando la reacción es completa se alcanza el ***punto de equivalencia****, cumpliéndose entonces la siguiente igualdad:*

número de equivalentes de agente oxidante = número de equivalentes de agente reductor

Expresión que garantiza el cumplimiento de la relación estequiométrica entre el agente oxidante y el agente reductor, en la reacción redox ajustada que sirve de base a la valoración redox.

El cálculo del equivalente de un agente oxidante o reductor, implica el conocimiento previo de la semirreacción redox en la que interviene, dado que se define ***el equivalente químico de un proceso redox*** *como la masa de una sustancia expresada en gramos capaz de aceptar o ceder un mol de electrones. Así pues, el cálculo del equivalente químico de un agente oxidante o reductor, se limita a dividir la masa del mol de la sustancia considerada entre el número de electrones que capta o cede en la correspondiente semirreacción redox ajustada.*

Se define la normalidad redox (N) como el número de equivalentes de soluto por litro de disolución. De esta manera, la igualdad entre el número de equivalentes de oxidante y reductor en una valoración redox, se puede expresar mediante la expresión siguiente:

$$V_{ox} \cdot N_{ox} = V_{red} \cdot N_{red}$$

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Problema 12

a) Calcule la masa equivalente del K_2CrO_4 cuando la especie CrO_4^{2-} se reduce a Cr^{3+} en medio ácido (consulte el problema nº 9).
b) Calcule la concentración de la disolución de $KMnO_4$ del problema nº 11, haciendo uso del concepto de equivalente químico.

Datos: Masas moleculares: K_2CrO_4 = 294 ; $KMnO_4$ = 158 ; $Na_2C_2O_4$ = 134

Solución

a) *La semirreacción de reducción ajustada es:*

$$CrO_4^{2-} + 8\,H^+ + 3e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4\,H_2O$$

Así pues, 1 mol de cromato capta 3 moles de electrones, por tanto:

Masa equivalente K_2CrO_4 = Masa molecular (K_2CrO_4) /moles de electrones = 294/3 = 98 g·equiv^{-1}.

b) *Para resolver este problema haciendo uso del concepto de equivalente químico, emplearemos la expresión:*

$$V_{ox} \cdot N_{ox} = V_{red} \cdot N_{red}$$

Las semirreacciones redox ajustadas a la que se refiere el problema nº 11, son:

$$C_2O_4^{2-} \rightarrow 2\,CO_2 + 2e^- \text{ (oxidación)}$$
$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O \text{ (reducción)}$$

El agente oxidante es el MnO_4^-. El V_{ox} = 17'38 mL
El agente reductor es el $C_2O_4^{2-}$. El V_{red} = 31'25 mL

Calculemos las masas equivalentes del agente oxidante y reductor:

$$M_{eq}(KMnO4) = M_m(KMnO_4)/5 = 158/5 = 31'6 \text{ g}$$

$$M_{eq}(Na_2C_2O_4) = M_m(Na_2C_2O_4)/2 = 134/2 = 67 \text{ g}$$

Como la disolución del agente reductor es 0'1M, su normalidad será:

$$N_{red} = 134 \times 0'1/67 = 0'2$$

A partir de los datos anteriores se establece la igualdad:

$$17'38 \times N_{ox} = 31'25 \times 0'2$$

Despejando el valor de $N_{ox} = 0'359$

Para calcular la concentración molar, c, del agente oxidante procedemos de la forma siguiente:

$$\mathbf{N_{ox} = 158 \times c / 31'6 = 0'359}$$

Despejando el valor de c se obtiene: ***c = 0'072 M***

Como puede observarse el valor de la concentración molar del agente oxidante obtenido por este procedimiento, coincide con el obtenido según la resolución del problema nº11.

Problema 13

En medio ácido, el ion permanganato se reduce a ion manganeso (II) y oxida al ion hierro (II) a ion hierro (III).

a) Ajuste esta reacción por el método del ion-electrón.
b) Calcule el volumen de una disolución 0'2 M de permanganato potásico que reacciona con 25 mL de una disolución 2 M de cloruro de hierro (II).

Solución

a) *Primeramente establezcamos las semirreacciones redox, que nos permita identificar las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación. Para ello escribimos las semirreacciones de los reactivos y productos en su forma iónica y sin ajustar:*

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$

En la reacción dada, la especie Fe^{2+} *altera su número de oxidación de +2 a +3 (en la especie* Fe^{3+}*). Este aumento del número de oxidación implica, como dice el enunciado, una oxidación del* Fe^{2+}*, según la siguiente semirreacción de oxidación:*

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^- \text{ (pérdida de electrones; oxidación)}$$

De otra parte, en esta reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +7 (en el MnO_4^-) a +2 (en el Mn^{2+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_4^-, según la siguiente semirreacción de reducción:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O \text{ (captura de electrones; reducción)}$$

Combinando a continuación las semirreacciones de oxidación y de reducción del apartado anterior, se establece:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$
$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:

$$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

b) *Para resolver este apartado, tendremos en cuenta las relaciones estequiométricas establecida en la ecuación anterior entre los reactivos implicados. Así, la ecuación establece la siguiente relación molar:*

$$(MnO_4^- / Fe^{2+}) = 1/5$$

Calculemos los moles de Fe^{2+} que han reaccionado en las condiciones del enunciado del problema. Así, como reaccionan 25 mL de una disolución 2 M de $FeCl_2$, el número de moles de Fe^{2+} será:

$$25 \times 10^{-3} \times 2 = 50 \times 10^{-3} \text{ moles de } Fe^{2+}$$

A partir de ese resultado y de la relación estequiométrica entre los reactivos, se establece:

$$(MnO_4^- / Fe^{2+}) = 1/5 = n \text{ moles de } MnO_4^- / 50 \times 10^{-3} \text{ moles de } Fe^{2+}$$

Despejando n se obtiene: $n = 10^{-2}$ moles de $KMnO_4$

Teniendo en cuenta que V x M = número de moles, se tiene: V x 0'2 = 10^{-2}

de donde, V = 0'05 litros = 50 mL

Problema 14

Para conocer la riqueza de un mineral de hierro se toma una muestra de 2,5 gramos del mismo. Una vez disuelto el hierro en forma Fe^{2+}, se valora, en medio ácido sulfúrico, con una disolución de $K_2Cr_2O_7$ con lo que se consigue oxidar el Fe (II) a Fe (III), reduciéndose el dicromato a Cr (III).

a) Ajuste la reacción iónica por el método del ion electrón.
b) Si en la valoración se han gastado 32 mL de disolución 1 N de dicromato de potasio, determine el porcentaje en hierro que hay en la muestra.

Dato. Masa atómica: Fe = 56.

Solución

a) *Para establecer las semirreacciones redox, identificamos las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación. Para ello escribimos las semirreacciones de los reactivos y productos en su forma iónica y sin ajustar:*

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$
$$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$$

Ello nos permitirá identificar las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación.

Así, en la reacción dada, la especie Fe^{2+} altera su número de oxidación de +2 a +3 (en la especie Fe^{3+}). Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del Fe^{2+}, según la siguiente semirreacción de oxidación:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^- \text{ (pérdida de electrones; oxidación)}$$

De otra parte, en esta reacción, el átomo de cromo altera su número de oxidación de +6 (en el $Cr_2O_7^{2-}$) a +3 (en el Cr^{3+}). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie $Cr_2O_7^{2-}$, según la siguiente semirreacción de reducción:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \text{ (captura de electrones; reducción)}$$

Combinando a continuación las semirreacciones de oxidación y de reducción del apartado anterior, se establece:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6e^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 6 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:

$$6\ Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$$

b) *Para resolver este apartado podemos hacer uso del concepto de equivalente químico empleando la expresión:*

$$V_{ox} \cdot N_{ox} = V_{red} \cdot N_{red}$$

El producto V_{ox} x N_{ox} *nos permitirá obtener el número de equivalentes químico del hierro.*

Así, $V_{ox} \cdot N_{ox} = 32 \cdot 10^{-3}$ *L · 1 equivalente·L*$^{-1}$ *=* $32 \cdot 10^{-3}$ *equivalentes de agente oxidante y por consiguiente también del agente reductor.*

$M_{eq}(Fe) = M_a(Fe)/1 = 56$ *g·equivalente*$^{-1}$

De aquí, la masa de hierro consumida en la valoración será.

M = 56 g·equivalente^{-1} $\cdot\ 32 \cdot 10^{-3}$ *equivalentes = 1'792 g*

Como se partió de 2'5 g de un mineral de hierro (impuro), la riqueza en hierro de dicho mineral se calcula mediante la siguiente ecuación:

R = (1'792/2'5)·100 = 71'68 %

Problema 15

Dada la reacción:

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow. MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

a) Ajuste la reacción anterior por el método del ion-electrón.
b) Calcule los mL de disolución 0'5 M de $KMnO_4$ necesarios para que reaccionen completamente con 2'4 g de $FeSO_4$.

Datos. Masas atómicas: O = 16; S = 32; Fe = 56.

Solución

a) *Para establecer las semirreacciones redox, identificamos las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación. Para ello escribimos las semirreacciones de los reactivos y productos en su forma iónica sin ajustar:*

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$$
$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

Ello nos permitirá identificar las especies que se oxidan y se reducen, por el análisis de las variaciones del número de oxidación.

Así, en la reacción dada, la especie Fe^{2+} altera su número de oxidación de +2 a +3 [en la especie $Fe_2(SO_4)_3$]. Este aumento del número de oxidación implica una oxidación del Fe^{2+}, según la siguiente semirreacción de oxidación:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^- \text{ (pérdida de electrones; oxidación)}$$

De otra parte, en esta reacción, el átomo de manganeso altera su número de oxidación de +7 (en el $KMnO_4$) a +2 (en el $MnSO_4$). Esta disminución del número de oxidación implica una reducción de la especie MnO_4^-, según la siguiente semirreacción de reducción:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O \text{ (captura de electrones; reducción)}$$

Combinando a continuación las semirreacciones de oxidación y de reducción del apartado anterior, se establece:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$$
$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 1. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:

$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

A partir de la ecuación iónica ajustada y teniendo en cuenta las especies que intervienen en la reacción dada, se obtiene:

$5\ FeSO_4 + KMnO_4 + 4\ H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + (5/2)\ Fe_2(SO_4)_3 + (1/2)\ K_2SO_4 + 4\ H_2O$

Multiplicando toda la ecuación por 2, con el fin de expresar los coeficientes estequiométricos por números enteros, se obtiene:

$10\ FeSO_4 + 2\ KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 5\ Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8\ H_2O$

b) *Resolveremos este apartado a partir de la ecuación de la reacción, debidamente ajustada. De esta manera, este apartado se reduce a un problema de estequiometría. Así, las relaciones estequiométricas entre las especies $FeSO_4$ y $KMnO_4$ ($10\ FeSO_4/2\ KMnO_4$) de la ecuación anterior, nos permitirá resolver este apartado.*

En primer lugar, calculemos los moles de $FeSO_4$ que representan los 2'5 g de este reactivo.

Número de moles de $FeSO_4$ = 2'5 g /$M_m(FeSO_4)$, siendo $M_m(FeSO_4)$ la masa molecular del sulfato de hierro(II).

Así, el número de moles de $FeSO_4$ = 2'5 g/152 $mol^{-1}\cdot g$ = 0'016 moles de $FeSO_4$

Con el número de moles de $FeSO_4$ y teniendo en cuenta la relación esteqiométrica ($10\ FeSO_4/2\ KMnO_4$), calculamos el número de moles de $KMnO_4$ que se consumen en la valoración:

Este número de moles de MnO_4^- viene dado por la expresión

$10\ FeSO_4/2\ KMnO_4$= 0'016 moles de $FeSO_4$/n moles de $KMnO_4$

Despejando el valor de n, se obtiene:

$n = 3'2 \cdot 10^{-3}$ moles de $KMnO_4$

Para el cálculo del volumen de la disolución de $KMnO_4$, tenemos en cuenta la concentración molar de disolución de $KMnO_4$ necesarios para que reaccionen completamente con los 2'5 g de $FeSO_4$ .Y mediante la siguiente relación de igualdad V x M = número de moles de $KMnO_4$, despejamos el volumen requerido:

V(L) x 0'5(moles/L) = 3'2 x 10^{-3} moles de $KMnO_4$

Despejando V, se obtiene: V = 6'4 · 10^{-3} L (6'4 mL)

Problema 16

El estaño metálico, en presencia de ácido clorhídrico, es oxidado por el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a cloruro de estaño (IV) reduciéndose el dicromato a Cr (III).

a) Ajuste, por el método del ion-electrón, la ecuación molecular completa.

b) Calcule la riqueza en estaño de una aleación si un gramo de la misma una vez disuelta se valora, en medio ácido clorhídrico, con dicromato de potasio 0,1 M, gastándose 25 mL del mismo.

Dato. Masa atómica: Sn = 119

Solución

a) *Teniendo en cuenta el enunciado del problema, las semirreacciones (ajustadas) que tienen lugar en esta valoración redox son:*

$$Sn \rightarrow Sn^{4+} + 4e^- \text{ (oxidación)}$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6e^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \text{ (reducción)}$$

Como el número de átomos de las especies implicadas en cada miembro de las semirreacciones está ajustado, así como las cargas, se procede ahora a multiplicar cada semirreacción por el número adecuado para igualar el número de electrones en las dos semirreacciones. En este caso, multiplicamos la semirreacción de oxidación por 3 y la de reducción por 2. Al sumarlas, eliminando los electrones de cada miembro, queda la ecuación iónica ajustada:

$$3\ Sn + 2\ Cr_2O_7^{2-} + 28\ H^+ \rightarrow 4\ Cr^{3+} + 3\ Sn^{4+} + 14\ H_2O$$

Para establecer la reacción global ajustada en su forma molecular, tenemos en cuenta las especies moleculares que participan en la reacción. Así, la especie $Cr_2O_7^{2-}$ participa como $K_2Cr_2O_7$ y las especies H^+ como HCl. De esta manera la reacción molecular será:

$$3\ Sn + 2\ K_2Cr_2O_7 + 28\ HCl \rightarrow 4\ CrCl_3 + 3\ SnCl_4 + 14\ H_2O + 4\ KCl$$ [2]

---

[2]***NOTA**: Obsérvese que para balancear el número de especies de K^+ y de Cl^- hemos añadido en el segundo miembro 4 moles de KCl*

b) *Resolveremos este apartado a partir de la ecuación de la reacción, debidamente ajustada. Así, este apartado se reduce a un problema de estequiometría. De la ecuación molecular ajustada, se deduce que la relación estequiométricas entre las especies Sn y $K_2Cr_2O_7$ es (3 Sn /2 $K_2Cr_2O_7$) lo que nos permitirá resolver este apartado.*

En primer lugar, calculemos los moles de $K_2Cr_2O_7$ consumidos en la valoración.

Número de moles de $K_2Cr_2O_7$ = 0'1 moles·L^{-1} x 25 x 10^{-3}L= 2'5 x 10^{-3} moles

Con el número de moles de $K_2Cr_2O_7$ y teniendo en cuenta la relación esteqiométrica (3 Sn /2 $K_2Cr_2O_7$) , calculamos el número de moles de estaño metálico puro que se consumen en la valoración:

número de moles de Sn :

$$3\ Sn / 2\ K_2Cr_2O_7 = n \text{ moles de } Sn / 2'5 \times 10^{-3} \text{ moles de } K_2Cr_2O_7$$

Despejando el valor de n, se obtiene:

$$n = 3'75 \times 10^{-3} \text{ moles de Sn}$$

Con este valor calculamos la cantidad m de estaño metálico puro de la aleación a partir de la relación entre el número de moles, m, y la masa atómica del estaño:

$$3'75 \times 10^{-3} \text{ moles de Sn} = \text{masa de Sn}/M_a(Sn)$$

Despejando m = 3'75 x 10^{-3} moles x 119 g ·mol^{-1} = 0'446 g

Como se parte de 1 g de aleación, el porcentaje de estaño metálico de la aleación será 44'6%.

6.3.- Electroquímica

Aspectos teóricos: Procesos electroquímicos

6.3.1. Procesos electroquímicos. Potenciales de reducción estándar. Celdas galvánicas y electrolíticas.

Un proceso electroquímico es una reacción redox mediante la cual se puede transformar la energía química en energía eléctrica o viceversa, la energía eléctrica en energía química dependiendo esta diferencia de la espontaneidad o no espontaneidad del proceso electroquímico que se establezca. Así, según la Termoquímica, una reacción química es espontánea cuando la variación de la energía libre de Gibbs es menor que 0 ($\Delta G < 0$), estando en este caso el proceso químico establecido, favorecido de izquierda a derecha de la ecuación química que establece dicho proceso. De otra parte, en los procesos químicos no espontáneos, la variación de la energía libre de Gibbs es mayor que 0 ($\Delta G > 0$) estando la reacción química favorecida de derecha a izquierda de la ecuación química que establece el proceso.

*La energía libre que se libera en los procesos electroquímicos espontáneos se transforma en energía eléctrica (expresada en términos de trabajo eléctrico, $W_{eléctrico}$); esta transformación ocurre en unos dispositivos electroquímicos denominados **pilas o celdas galvánicas**; en ellos se cumple que $\Delta G = W_{eléctrico}$.*

*La energía eléctrica que se aplica a un proceso electroquímico no espontáneo para suministrar la energía libre necesaria que provoque la reacción química, se realiza en unos dispositivos denominados **cubas o celdas electrolíticas**.*

Las celdas electroquímicas (pilas galvánicas y cubas electrolíticas) son en realidad dispositivos formados por dos electrodos sumergidos en una disolución determinada. Los electrodos están interconectados mediante un circuito eléctrico externo, y las disoluciones mediante un dispositivo poroso o un puente salino (tubo en forma de U que contiene una disolución salina). La interconexión de ambas disoluciones a través del puente salino o del tabique poroso permite el paso de iones y por tanto la compensación del exceso o defecto de carga producido por el paso de electrones en el circuito externo.

*Por convenio, el electrodo en que se produce la oxidación se denomina **ánodo** y aquel en que ocurre la reducción se denomina **cátodo**, independientemente de que sean electrodos de una pila galvánica o de una pila electrolítica.*

*Las celdas galvánicas se representan simbólicamente mediante una notación o **diagrama de pila**. El siguiente ejemplo de diagrama de pila nos permitirá ilustrar las bases de esta notación:*

Fe(s) │$FeSO_4$ (ac) ││ $CuSO_4$ (ac) │Cu(s)

Una barra vertical (│) indica un cambio de fase entre las especies que separa, mientras que una doble barra (││) indica un tabique poroso o un puente salino. A la izquierda de la doble barra se representa el ánodo de la celda y a la derecha el cátodo. A veces en lugar de la especie molecular en disolución, se expresa solo los iones que participan en el proceso redox y su concentración. Por ejemplo:

Fe(s) │Fe^{2+} (ac) , (0'1 M)││ Cu^{2+} (ac), (0'5 M)│Cu(s)

Así, la notación anterior representa una pila galvánica constituida por un electrodo metálico de hierro sumergido en una disolución acuosa de $FeSO_4$ (0'1 M) separada mediante un puente salino de una disolución acuosa de $CuSO_4$ 0'5 M en la que hay sumergido un electrodo de cobre metálico, en la que las semirreacciones serian:

Ánodo (oxidación): $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
Cátodo (reducción): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

*Como en una celda o pila galvánica se genera una corriente eléctrica a partir de una reacción química redox espontánea, sería útil conocer la **fuerza electromotriz** (f.e.m.) o diferencia de potencial (ΔE_{pila}) de la pila, lo que sería inmediato si se conociera de antemano los potenciales de cada uno de los electrodos ($E_{electrodo}$), de modo que, $\Delta E_{pila} = E_{elect\ 2} - E_{elect\ 1}$. Ello sugiere que a cada electrodo le debe corresponder un potencial al que denominaremos **potencial de electrodo** y que por definición es el potencial que se genera cuando un electrodo se pone en contacto con una disolución de sus propios iones (por ejemplo, una barra metálica de cinc en contacto con una disolución acuosa de iones Zn^{2+}).*

Teniendo en cuenta que el proceso químico que ilustra el potencial de electrodo es un proceso de equilibrio químico, el potencial de electrodo depende de la naturaleza del metal, de la concentración de la disolución, y de la presión y temperatura. Ello conduce a que se establezca unas condiciones termoquímicas fijadas. Por convenio, se ha establecido que las concentraciones de los iones que participan en la reacción redox que se establece, sea 1 M, la presión de las sustancias gaseosas de 1 atmósfera y la temperatura 25ºC, condiciones denominadas estándar a 25ºC. Así pues, el potencial de electrodo en estas condiciones se denomina potencial estándar de electrodo, $E^0_{electrodo}$ a 25ºC.

*Como el potencial estándar de un electrodo aislado no se puede medir directamente, se recurre a medir la diferencia de potencial que se establece entre el mismo y otro potencial estándar de electrodo que se establece como referencia. Para ello se ha tomado como referencia el **electrodo estándar de hidrógeno** que consiste en un electrodo de platino sumergido en una disolución ácida 1 M de iones H^+, a través del cual burbujea gas hidrógeno a la presión parcial de 1 atmósfera.*

Así, para determinar el potencial estándar del par X^{n+}/X , consideramos un electrodo formado por un elemento metálico X sumergido en una disolución acuosa 1 M de

uno de sus iones, X^{n+}, y medimos la diferencia de potencial de este electrodo frente al electrodo estándar de hidrógeno mediante la pila siguiente:

$$Pt(s)\ |\ H_2(g)\ |\ H^+\ (1\ M)\ ||\ X^{n+}\ (ac),\ (1\ M)\ |\ X(s)$$

Dependiendo del electrodo que se utilice en la celda, el electrodo estándar de hidrógeno puede actuar como ánodo o como cátodo. En ambos casos, y por convenio se considera que el potencial estándar de hidrógeno como ánodo o como cátodo es $E^0 = 0'00$ V. La diferencia de potencial medida en esas condiciones nos daría un valor de $\Delta E^0_{pila} = E^0_{cátodo} - E^0_{ánodo}$. Dependiendo de que el electrodo de referencia actúe como ánodo o como cátodo se cumplirá:

$$\Delta E^0_{pila} = E^0_{cátodo} - 0'00$$

$$\Delta E^0_{pila} = 0'00 - E^0_{ánodo}$$

En cualquier caso, el valor de la f.e.m. medida nos dará directamente el valor del potencial estándar del par X^{n+}/X a 25ºC. De esta manera, los potenciales de reducción estándar a 25ºC para diversos electrodos, $E^0(X^{n+}/X)$, han sido determinados y están tabulados.

De otra parte, y dado que el trabajo eléctrico es el producto de la carga eléctrica por la diferencia de potencial, en el caso de las pilas galvánicas se debe cumplir:

$$\Delta G = W_{eléctrico}\ ;\quad W_{eléctrico} = -\,q \cdot \Delta E_{pila}\ ;\quad \Delta G = -\,q \cdot \Delta E_{pila}$$

y en el caso particular de condiciones estándares a 25ºC, $\Delta G^0 = -\,q \cdot \Delta E^0_{pila}$, lo que permite, si se considera una cantidad fija de carga, establecer que:

*“**la variación de energía libre de Gibbs de un proceso redox es proporcional a la f.e.m. de la pila que se puede construir con los pares redox del proceso, cambiada de signo”**.*

Con esta expresión, y a partir de los valores y signos de los potenciales de reducción estándar de dos pares redox, se puede establecer la espontaneidad o no espontaneidad de la reacción redox que implica a ambos pares. Así, a partir de los potenciales de reducción estándar de dos pares redox, se establece que:

Si $\Delta E^0 > 0$ entonces $\Delta G^0 < 0$ lo que implica que el proceso considerado es espontáneo.

Si $\Delta E^0 < 0$ entonces $\Delta G^0 > 0$ lo que implica que el proceso considerado no es espontáneo.

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 11

Si se introduce una lámina de cinc en una disolución de sulfato de cobre(II), $CuSO_4$, se observa que el cobre se deposita en la lámina, se pierde el color azul de la disolución y la lámina de cinc se disuelve.
a) Explique, razonadamente, este fenómeno.
b) Escriba las reacciones observadas.

Solución

a) y b) Teniendo en cuenta la descripción fenomenológica del proceso descrito, podemos establecer que se producen las siguientes semirreacciones redox:

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ (dado que el Cu^{2+} de la disolución se deposita en la lámina de Zn perdiéndose el color azul de la disolución acuosa de $CuSO_4$ lo que indica una pérdida de los acuoiones de Cu^{2+}).

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (dado que la lámina de Zn metálico se disuelve lo que indica la pérdida masiva de átomos metálicos de Zn).

Cuestión 12

Explique mediante la correspondiente reacción, qué sucede cuando en una disolución de sulfato de hierro (II) se introduce una lámina de:
a) Cd
b) Zn
Datos. E° (Zn^{2+}/Zn) = - 0'76 V; E° (Fe^{2+}/Fe) = - 0'44 V; E° (Cd^{2+}/Cd) = - 0'40 V.

Solución

a) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe \quad E^o (Fe^{2+}/Fe) = -0'44\ V \quad (reducción)$$

$$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^- \quad E^o (Cd/Cd^{2+}) = +0'40\ V \ (oxidación)$$

Obsérvese que se cambia el signo al cambiarla notación del par. Así, si el valor de E° (Cd^{2+}/Cd) = - 0,40 V para la semirreacción de reducción, el valor de E° (Cd/Cd^{2+}) = + 0,40 V para la semirreacción de oxidación.

Definida las semirreacciones posibles, el valor de ΔE^0 para la reacción global será la suma de los potenciales normales de los pares implicados en las semirreacciones:

$$Fe^{2+} + Cd \rightarrow Fe + Cd^{2+} \quad \Delta E^0 = (-0'44) + (+0'40) = -0'04 \text{ V}$$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0, y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 < 0$ lo que implica que $\Delta G^0 > 0$.
Así pues, el proceso anterior no es espontáneo por lo que no se producirá ninguna transformación redox.

b) *Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:*

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe; \quad E^o\ (Fe^{2+}/Fe) = -\ 0'44 \text{ V} \quad (\text{reducción})$$

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-; \quad E^o\ (Zn/Zn^{2+}) = +\ 0'76 \text{ V} \ (\text{oxidación})$$

Obsérvese que se cambia el signo al cambiarla notación del par. Así, si el valor de $E^o\ (Zn^{2+}/Zn) = -\ 0,76$ V para la semirreacción de reducción, el valor de $E^o\ (Zn/Zn^{2+}) = +\ 0,76$ V para la semirreacción de oxidación.

Definida las semirreacciones posibles, el valor de ΔE^0 para la reacción global será la suma de los potenciales normales de los pares implicados en las semirreacciones:

$$Fe^{2+} + Zn \rightarrow Fe + Zn^{2+} \quad \Delta E^0 = (-0'44) + (+0'76) = +0'32 \text{ V}$$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0, y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$, lo que implica que $\Delta G^0 < 0$.
Así pues, el proceso anterior es espontáneo por lo que en ausencia de impedimentos cinéticos, cabe prever que se deposite átomos de hierro en la barra de cinc y simultáneamente la pérdida de átomos de cinc desde la barra hasta la disolución en forma de iones Zn^{2+}.

Cuestión 13

A la vista de los siguientes potenciales de reducción estándar:

$$E^o\ (Na^+/Na) = -\ 2'71 \text{ V};\ E^o\ (H^+/H_2) = 0'00 \text{ V};\ E^o\ (Cu^{2+}/Cu) = +\ 0'34 \text{ V}$$

Razone:

a) Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de sodio en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.

b) Si se desprenderá hidrógeno cuando se introduce una barra de cobre en una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 M.
c) Si el sodio metálico podrá reducir a los iones Cu(II).

Solución

a) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:

$$H^+ + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 \quad E^o\ (H^+/H_2) = 0'00\ V$$

$$Na \rightarrow Na^+ + 1e^- \quad E^o\ (Na/Na^+) = +\ 2'71\ V$$

Para la reacción global, $Na + H^+ \rightarrow Na^+ + \frac{1}{2}\ H_2$, el $\Delta E^0 = (0'00) + (+2'71) = +2'71\ V$
Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$ lo que implica que $\Delta G^0 < 0$.
Así pues, el proceso anterior es espontáneo por lo que en ausencia de impedimentos cinéticos, cabe prever que sí se desprenderá hidrógeno cuando se introduzca una barra de sodio en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.

b) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:

$$2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad E^o\ (H^+/H_2) = 0'00\ V$$

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \quad E^o\ (Cu/Cu^{2+}) = -\ 0'34\ V$$

Para la reacción global, $Cu + 2\ H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2$, el $\Delta E^0 = (0'00) + (-\ 0'34) = -0'34\ V$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0, y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 < 0$ lo que implica que $\Delta G^0 > 0$.
Por consiguiente, el proceso anterior no es espontáneo por lo que no se desprenderá hidrógeno cuando se introduzca una barra de cobre en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.

c) Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:

$$\boldsymbol{Na \rightarrow Na^+ + 1e^- \quad E^o\ (Na/Na^+) = +\ 2'71\ V}$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad E^o\ (Cu^{2+}/Cu) = +\ 0'34\ V$$

Para la reacción global, 2 Na + $Cu^{2+} \rightarrow$ 2 Na^+ + Cu, el ΔE^0 = (+ 2'71) + (+ 0'34) = +3'05 V

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0, y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$ lo que implica que $\Delta G^0 < 0$. ***En consecuencia, el proceso anterior es espontáneo por lo que el sodio metálico sí podrá reducir a los iones Cu(II) a cobre metálico.***

Cuestión 14

a) ¿Reaccionará una disolución acuosa de ácido clorhídrico con hierro metálico?
b) ¿Reaccionará una disolución acuosa de ácido clorhídrico con cobre?
c) ¿Qué ocurrirá si se añaden limaduras de hierro a una disolución de Cu^{2+}. Justifique las respuestas.
Datos: $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0'34$ V ; $E^o\ (Fe^{2+}/Fe) = -\ 0'44$ V; $E^o(H^+/H_2) = 0'00$ V.

Solución

a) *Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:*

$$2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad E^o\ (H^+/H_2) = 0'00\ V$$

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad E^o\ (Fe/Fe^{2+}) = +\ 0'44\ V$$

Para la reacción global, Fe + 2 $H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$, el ΔE^0 = (0'00) + (+ 0'44) = + 0'44 V

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$ lo que implica que $\Delta G^0 < 0$. ***Por tanto, el proceso anterior es espontáneo por lo que una disolución acuosa de ácido clorhídrico sí reaccionará con hierro metálico desprendiéndose hidrógeno cuando se introduzca una barra de hierro en una disolución 1 M de ácido clorhídrico.***

b) *Este apartado ha sido resuelto en la cuestión 13 apartado b).*

c) *Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:*

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad E^o\ (Fe/Fe^{2+}) = +\ 0'44\ V$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad E^o\ (Cu^{2+}/Cu) = +\ 0'34\ V$$

Para la reacción global, $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$, el ΔE^0 = (+ 0'44) + (+ 0'34) = + 0'78 V

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0, y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$ lo que implica que $\Delta G^0 < 0$.
De aquí que el proceso anterior es espontáneo por lo que, en ausencia de impedimentos cinéticos, cabe prever que las limaduras de hierro metálico reducirán a los iones Cu(II) a cobre metálico.

Cuestión 15

A partir de los valores de potenciales de reducción estándar siguientes:

$$E^0(Cl_2/Cl^-) = +\ 1'36\ V\ ;\ E^0(I_2/I^-) = +\ 0'54\ V\ ;\ E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +\ 0'77\ V$$

Indique, razonando la respuesta:
a) Si el cloro puede reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en Fe^{3+}.
b) Si el yodo puede reaccionar con iones Fe^{2+} y transformarlos en Fe^{3+}.

Solución

a) *Consideremos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:*

$$\tfrac{1}{2}\ Cl_2 + 1e^- \rightarrow Cl^- \quad E^0(Cl_2/2Cl^-) = +\ 1'36\ V$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^- \quad E^0(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = -\ 0'77\ V$$

Para la reacción global, $\tfrac{1}{2}\ Cl_2 + Fe^{2+} \rightarrow Cl^- + Fe^{3+}$, el ΔE^0 = (+ 1'36) + (- 0'77) = + 0'59 V

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$ lo que implica que $\Delta G^0 < 0$.
Por consiguiente, el proceso anterior es espontáneo por lo que, en ausencia de impedimentos cinéticos, cabe prever que el cloro reaccione con iones Fe^{2+} y los transforme en Fe^{3+}.

b) *Estimemos que las semirreacciones redox que pueden tener lugar son:*

$\frac{1}{2} I_2 + 1e^- \rightarrow I^-$ $E^0(I_2/I^-) = + 0'54\ V$

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$ $E^0(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = - 0'77\ V$

Para la reacción global, $\frac{1}{2} I_2 + Fe^{2+} \rightarrow I^- + Fe^{3+}$, el $\Delta E^0 = (+ 0'54) + (- 0'77) = - 0'23\ V$

A partir de la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 < 0$ lo que implica que $\Delta G^0 > 0$.
Por tanto, el proceso anterior no es espontáneo por lo que el yodo no reaccionará con iones Fe^{2+} y no podrá transformarlos en Fe^{3+}.

Cuestión 16

Se sabe que el flúor desplaza al yodo de los yoduros para formar el fluoruro correspondiente.

a) Escriba las semirreacciones que tienen lugar.
b) Sabiendo que E° (I_2/I^-) = + 0'53 V, justifique cuál de los tres valores de E° siguientes: + 2'83 V ; + 0'53 V y – 0'47 V, corresponderá al par F_2/F^-.

Solución

a) Las semirreacciones redox que tienen lugar son:

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2 F^-$ $E^0 (F_2/F^-) =$ x Voltios

$2 I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ $E^o (I_2/I^-) = - 0'53\ V$

b) Para la reacción global, $F_2 + 2 I^- \rightarrow 2 F^- + I_2$, el ΔE^0 = (x Voltios) + (-0'53 V)

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs, ΔG^0, y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada tenga lugar, se deberá de cumplir que $\Delta E^0 > 0$ para que $\Delta G^0 < 0$.
Con esta condición el proceso anterior sería espontáneo. Ahora bien, para que ΔE^0 = [(x Voltios) + (-0'53 V)] sea mayor que 0, se deberá de cumplir que el valor de x Voltios asignados al par F_2/F^- sea positivo y mayor que 0'53 V.
Así pues, de los tres valores dados el que cumple esa condición es + 2'83 V que corresponderá al E^0 del par F_2/F^-.

Cuestión 17

Se construye una pila con los pares Fe^{2+}/Fe y Sn^{4+}/Sn^{2+}.

a) Indique qué par actúa como ánodo, qué par actúa como cátodo y escriba las reacciones que tienen lugar en cada electrodo.

b) Calcule la f.e.m. de la pila.

Datos: E° (Fe^{2+}/Fe) = - 0'45 V; E° (Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0'15 V.

Solución

a) Las semirreacciones redox que tienen lugar son:

$$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe \quad E^{o}\ (Fe^{2+}/Fe) = -\ 0'45\ V$$

$$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^{-} \ E^{o}\ (Sn^{2+}/Sn^{4+}) = -\ 0,15\ V$$

Para la reacción global, $Fe^{2+} + Sn^{2+} \rightarrow Fe + Sn^{4+}$, el ΔE^{0} = (- 0'45) + (- 0'15) = - 0'60 V

Como $\Delta E^{0} < 0$, implica que $\Delta G^{0} > 0$.
Por tanto, el proceso anterior considerado de izquierda a derecha no es espontáneo. El proceso espontáneo que ocurrirá en esta pila será el opuesto al considerado, es decir: $Fe + Sn^{4+} \rightarrow Fe^{2+} + Sn^{2+}$ para el cual ΔE^{0} = + 0'60 V.

Así pues se puede establecer que los procesos que tienen lugar son:

***Ánodo (oxidación):** $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$*
***Cátodo (reducción):** $Sn^{4+} + 2e^{-} \rightarrow Sn^{2+}$*

*b) Teniendo en cuenta el cálculo realizado en el apartado anterior, la **f.e.m. de la pila formada será de 0'60 V**.*

Cuestión 18

Dados los potenciales de reducción estándar:

E° (Pb^{2+}/ Pb) = - 0'13 V y E° (Cu^{2+}/ Cu) = 0'34 V.

a) Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que puede formarse con esos pares.

b) Calcule la fuerza electromotriz de la pila formada e indique qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo.

Solución

a) Las semirreacciones redox que tienen lugar son:

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \quad E^o (Pb/Pb^{2+}) = +0'13\ V$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad E^o (Cu^{2+}/Cu) = +0'34\ V$$

Para la reacción global, $Pb + Cu^{2+} \rightarrow Pb^{2+} + Cu$ *, el* $\Delta E^0 = (+0'13) + (+0'34) = +0'47\ V$

Al ser $\Delta E^0 > 0$, $\Delta G^0 < 0$.
En consecuencia, el proceso anterior considerado de izquierda a derecha es espontáneo y, por consiguiente, la reacción que ocurrirá en esta pila será:

$$Pb + Cu^{2+} \rightarrow Pb^{2+} + Cu$$

b) A partir del cálculo realizado en el apartado anterior, ***la f.e.m. de la pila formada será de 0'47 V****. Asimismo, se puede establecer que los procesos que tienen lugar son:*

Ánodo (oxidación) : $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$
Cátodo (reducción): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Cuestión 19

Sabiendo que:

$$Zn(s)\ |Zn^{2+}(1\ M)||H^+(1\ M)|\ H_2(1\ atm)|Pt(s) \qquad \Delta E^o_{pila} = 0'76\ V$$
$$Zn(s)\ |Zn^{2+}(1\ M)||\ Cu^{2+}(1\ M)\ |Cu(s) \qquad \Delta E^o_{pila} = 1'10\ V$$

Calcule los siguientes potenciales normales de reducción:

a) $E^o (Zn^{2+}/Zn)$.
b) $E^o (Cu^{2+}/Cu)$

Solución

a) Teniendo en cuenta la notación de la pila, las semirreacciones redox que tienen lugar en la primera pila son:

ánodo (oxidación) : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $E^0(Zn/Zn^{2+})$

cátodo (reducción) : $2\ H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^0(H^+/H_2) = 0'00$ V

Como $\Delta E^o_{pila} = 0'76$ V = $E^0(Zn/Zn^{2+}) + 0'00$. De donde se deduce que $E^0(Zn/Zn^{2+}) = +0'76$ V.
Así pues el $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0'76$ V.

b) De la notación de la pila, las semirreacciones redox que tienen lugar en la segunda pila son:

ánodo (oxidación) : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ $E^0(Zn/Zn^{2+}) = +0'76$ v

cátodo (reducción) : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $E^0(Cu^{2+}/Cu)$

Como $\Delta E^o_{pila} = 1'10$ V = $E^0(Zn/Zn^{2+}) + E^0(Cu^{2+}/Cu) = (+0'76) + E^0(Cu^{2+}/Cu)$.
De donde se deduce que $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 1'10 - 0'76 = +0'34$ V.

Cuestión 20

Se construye una pila, en condiciones estándar, con un electrodo de cobre y un electrodo de aluminio.

a) Indique razonadamente cuál es el cátodo y cuál el ánodo.
b) Escriba el diagrama de la pila y calcule la f.e.m de la misma.
Datos. $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0'34$ V ; $E^0(Al^{3+}/Al) = -1'65$ V.

Solución

a) Consideremos en principio que las semirreacciones redox que tienen lugar en la pila son:

$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ $E^o(Al/Al^{3+}) = +1'65$ V

$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $E^o(Cu^{2+}/Cu) = +0'34$ V

Para la reacción global:
$2\ Al + 3\ Cu^{2+} \rightarrow 2\ Al^{3+} + 3\ Cu$; el $\Delta E^0 = (+1'65) + (+0'34) = +1'99$ V

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 y el valor y signo de ΔE^0 podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá: $\Delta E^0 > 0$ lo que implica que $\Delta G^0 < 0$.

Así pues el proceso anterior considerado de izquierda a derecha es espontáneo. Por consiguiente la reacción que ocurrirá en esta pila será:

$$2\ Al + 3\ Cu^{2+} \rightarrow 2\ Al^{3+} + 3\ Cu$$

Asimismo, se puede establecer:

Ánodo (oxidación): $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$
Cátodo (reducción): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

b) A partir de los resultados deducidos en el apartado anterior y el convenio para la notación de las pilas, ***el diagrama de esta pila y su f.e.m. será:***

$$Al(s)\ |Al^{3+}(1\ M)||\ Cu^{2+}(1\ M)\ |Cu(s) \qquad \Delta E^o_{pila} = 1'99\ V$$

Cuestión 21

Con los pares Hg^{2+}/Hg y Cu^{2+}/Cu, cuyos potenciales de reducción estándar son, respectivamente, 0'95 V y 0'34 V, se construye una pila electroquímica.

a) Escriba las semirreacciones y la reacción global.
b) Indique el electrodo que actúa como ánodo y el que actúa como cátodo.
c) Establezca el diagrama de la pila y calcule la fuerza electromotriz de la pila.

Solución

a) Consideremos en principio que las semirreacciones redox que tienen lugar en la pila son:

$$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg \qquad E^o\ (Hg^{2+}/Hg) = +\ 0'95\ V$$

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \quad E^o\ (Cu/Cu^{2+}) = -\ 0'34\ V$$

Para la reacción global:
$Hg^{2+} + Cu \rightarrow Hg + Cu^{2+}$; *el* $\Delta E^0 = (+\ 0'95) + (-\ 0'34) = +\ 0'61\ V$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 *y el valor y signo de* ΔE^0 *podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá:* $\Delta E^0 > 0$ *lo que implica que* $\Delta G^0 < 0$.
Por tanto, el proceso anterior considerado de izquierda a derecha es espontáneo. Por consiguiente la reacción que ocurrirá en esta pila será:

$$Cu + Hg^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Hg$$

b) De los resultados obtenidos en el apartado anterior a) se puede establecer:

Ánodo (oxidación) : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
Cátodo (reducción) : $Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$

c) Teniendo en cuenta los resultados deducidos en el apartado a) y el convenio para la notación de las pilas, ***el diagrama de esta pila y su f.e.m. será:***

$$Cu(s)\ |Cu^{2+}||\ Hg^{2+}\ |Hg(s) \qquad \Delta E^o_{pila} = 0'61\ V$$

Cuestión 22

Dados los potenciales normales de reducción $E^o(Pb^{2+}/Pb) = -0'13$ V y $E^o(Zn^{2+}/Zn) = -0'76$ V

a) Escriba las semirreacciones y la reacción ajustada de la pila que se puede formar.
b) Indique qué electrodo actúa como ánodo y cuál como cátodo.
c) Establezca el diagrama de la pila y calcule la fuerza electromotriz de la misma.

Solución

a) Estimemos en principio que las semirreacciones redox que tienen lugar en la pila son:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^o\ (Zn/Zn^{2+}) = +\ 0'76\ V$$

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb \qquad E^o\ (Pb^{2+}/Pb) = -\ 0'13\ V$$

Para la reacción global, $Zn + Pb^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Pb$, el $\Delta E^0 = (+\ 0'76) + (-\ 0'13) = +\ 0'63\ V$

Puesto que $\Delta E^0 > 0$, implica que $\Delta G^0 < 0$.
Así pues, el proceso anterior considerado de izquierda a derecha es espontáneo. Por consiguiente la reacción que ocurrirá en esta pila será:

$$Zn + Pb^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Pb$$

b) De los resultados anteriores (apartado primero) se puede establecer:

Ánodo (oxidación): $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
Cátodo (reducción): $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$

c) *Teniendo en cuenta los resultados deducidos en el apartado a) y el convenio para la notación de las pilas,* ***el diagrama de esta pila y su f.e.m. será:***

$$Zn(s)\,|\,Zn^{2+}\,||\,Pb^{2+}\,|\,Pb(s) \qquad \Delta E^o_{pila} = 0'63\ V$$

Cuestión 23

Se dispone de dos electrodos, uno de Zn y otro de Ag, sumergidos en una disolución 1 M de sus respectivos iones Zn^{2+} y Ag^+. Los potenciales de reducción estándar son: $E^o(Zn^{2+}/Zn)$= -0'76 V ; $E^o(Ag^+/Ag)$= +0'80 V. Indique, razonando la respuesta, la veracidad o falsedad de las afirmaciones siguientes:

a) La plata es el cátodo y el cinc el ánodo.
b) El potencial de la pila que se forma es 0'04 V.
c) En el ánodo de la pila tiene lugar la reducción del oxidante.

Solución

a) ***Verdadera.*** *Consideremos en principio que las semirreacciones redox que tienen lugar en la pila son:*

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^o\ (Zn/Zn^{2+}) = +\ 0'76\ V$$

$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag^- \qquad E^o\ (Ag^+/Ag) = +\ 0'80\ V$$

Para la reacción global, $Zn + 2\,Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\,Ag$ *, el* $\Delta E^0 = (+\ 0'76) + (+\ 0'80) = +\ 1'56\ V$

Teniendo en cuenta la relación de proporcionalidad entre la energía libre de Gibbs ΔG^0 *y el valor y signo de* ΔE^0 *podemos establecer que para la reacción global anteriormente planteada se cumplirá:* $\Delta E^0 > 0$ *lo que implica que* $\Delta G^0 < 0$.

De aquí que el proceso anterior considerado de izquierda a derecha es espontáneo. Por consiguiente la reacción que ocurrirá en esta pila será:

$$\mathbf{Zn + 2\,Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2\,Ag}$$

Ello implica en relación con la afirmación establecida, que la oxidación anódica ocurre en el electrodo de cinc y la reducción catódica en el electrodo de plata. ***Así pues la afirmación es verdadera.***

b) ***Falsa.*** *Teniendo en cuenta el valor del potencial calculado en el apartado anterior, para la reacción global de la pila, se tiene que* ***la f.e.m. es 1'56 V. Así pues, la afirmación de que el potencial de la pila es 0'04 V es falsa.***

c) ***Falsa****. Puesto que por convenio, en el ánodo ocurre la oxidación, la afirmación establecida es falsa.*

6.4.- Electrólisis

Aspectos teóricos: Electrólisis

6.4.1 Electrólisis

En el apartado 6.3.1, se ha planteado que en los procesos electroquímicos espontáneos en los que se fundamentan las celdas galvánicas, el potencial o f.e.m. de la celda es una medida de la fuerza impulsora de la reacción dado que en estos sistemas la energía libre que se libera se transforma en energía eléctrica. Sin embargo, si a una celda galvánica, se le opone una f.e.m. numéricamente mayor que la que proporciona, entonces la reacción química espontánea de la celda se invierte y tiene lugar un proceso electroquímico (no espontáneo) denominado ***electrolisis****. La electrolisis es pues el proceso electroquímico opuesto al que se produce en una celda galvánica y en el transcurso del mismo, la energía eléctrica se transforma en energía química.*

*El término electrólisis hace referencia al hecho que durante la aplicación de una f.em. externa (****electro-****), un compuesto químico se descompone (****-lisis****) en sus elementos.*

Los procesos electrolíticos se realizan, como ya se ha mencionado antes, en unos dispositivos denominados celdas o ***cubas electrolíticas*** *y en ellos, el* ***ánodo*** *es el electrodo donde ocurre la oxidación y el* ***cátodo*** *el electrodo donde ocurre el proceso de reducción.*

Los ***aspectos cuantitativos de la electrólisis*** *están relacionados con la estequiometría de la reacción redox que tiene lugar (moles de sustancia que se oxida o se reduce) y con los moles de electrones que intervienen en el proceso de transferencia electrónica redox.*

Supongamos un proceso electrolítico de un compuesto genérico A_mB_n basado en lass siguiente semirreacciones:

$$A^{n+} + ne^- \rightarrow A$$

$$B^{m-} \rightarrow B + me^-$$

La reacción global debidamente ajustada sería: $m\,A^{n+} + n\,B^{m-}\ [A_mB_n] \rightarrow m\,A + n\,B$

La carga total que debe pasar por la celda electrolítica para producir 1 mol de A es n moles de electrones y para producir 1 mol de B debe ser de m moles de electrones. Así pues, si pasan m·n moles de electrones se depositarán m moles de A y n moles de B.

A partir de resultados experimentales rigurosos sobre procesos electrolíticos, Michel Faraday estableció una serie de conclusiones que se conocen como ***leyes de Faraday*** *y que resumen los aspectos cuantitativos de los procesos electrolíticos. Estas conclusiones son:*

1ª.- La cantidad de sustancia depositada o liberada (m) al paso de una corriente eléctrica es directamente proporcional a la cantidad de electricidad aplicada (Q), es decir al producto de la intensidad de la corriente por el tiempo en que circula (Q=I·t).

2ª.- Para una determinada cantidad de electricidad la cantidad de sustancia depositada o liberada es directamente proporcional a su equivalente químico (M_{eq}).

Siendo $M_{eq} = M_a$/nº de electrones (intercambiados en la semirreacción)

3ª.- La cantidad de electricidad necesaria para depositar o liberar un equivalente químico de cualquier sustancia es siempre constante e igual a 96.487 culombios. Esta cantidad recibe el nombre de constante de Faraday (F = 96.487 $C \cdot mol^{-1}$). En los cálculos, este valor se aproximará a 96.500 $C \cdot mol^{-1}$.

De estas leyes se puede establecer la siguiente expresión cuantitativa:

$$m = \frac{I \cdot t}{96500} \cdot M_{eq}$$

siendo, m = la masa en gramos de la sustancia que se deposita o se libera, Meq = el equivalente-gramo de la sustancia; I = intensidad de la corriente eléctrica aplicada (en amperios); t = tiempo de circulación de la corriente (en segundos).

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 24

Tres cubas electrolíticas conectadas en serie, contienen disoluciones acuosas de $AgNO_3$ la primera, de $Cd(NO_3)_2$ la segunda y de $Zn(NO_3)_2$ la tercera. Cuando las tres cubas son atravesadas por la misma cantidad de corriente, justifique si serán ciertas o no las siguientes afirmaciones:

a) En el cátodo se depositará la misma masa en las tres cubas.
b) En las cubas segunda y tercera se depositará el doble número de equivalentes gramo que en la primera.
c) En las cubas segunda y tercera se depositarán la misma cantidad de sustancia.

Solución

a) ***Falsa***. *Las semirreacciones que tendrán lugar en el cátodo de las cubas (reducciones) serán:*

$$Ag^{+} + 1e^{-} \rightarrow Ag \text{ (en la primera)}$$

$$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cd \text{ (en la segunda)}$$

$$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn \text{ (en la tercera)}$$

La 2ª ley de Faraday establece que: "para una determinada cantidad de electricidad la cantidad de sustancia depositada o liberada es directamente proporcional a su equivalente químico (M_{eq})".

Como las tres sustancias tienen diferentes M_{eq} ello implica que la misma cantidad de electricidad depositará diferentes masas en cada cátodo. Así pues, la afirmación es falsa.

b) ***Falsa.*** *Se deposita el mismo número de equivalentes en las tres cubas, pues las atraviesan los mismos culombios.*

c) ***Falsa***. *Considerando que para una misma cantidad de electricidad la cantidad de sustancia depositada o liberada es proporcional a su equivalente químico, y* ***teniendo en cuenta que los equivalentes químicos de las tres sustancias son diferentes, se deduce que esta afirmación es falsa.***

Cuestión 25

Indique, razonadamente, los productos que se obtienen en el ánodo y en el cátodo de una celda electrolítica al realizar la electrolisis de los siguientes compuestos:

a) Bromuro de cinc fundido ($ZnBr_2$)
b) Disolución acuosa de HCl.
c) Cloruro de niquel fundido ($NiCl_2$)

Datos: E°(Zn^{2+}/Zn)= - 0'76 V ; E°(Br_2/Br^-)= + 1'09 V; E°(Cl_2/Cl^-)= + 1'36 V; E°(Ni^{2+}/Ni)= - 0'25 V.

Solución

Las semirreacciones que tendrán lugar en los electrodos de la celda electrolítica, para cada caso, serán:

a) $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ *reducción catódica* ***(se deposita Zn en el cátodo).***
$2\,Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$ *oxidación anódica* ***(se libera bromo en el ánodo).***

El potencial de la reacción global es Eº=(-0'76 V) + (-1'09 V) = -1'85 V.

b) $2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ *reducción catódica* ***(se libera H_2 en el cátodo).***
$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ *oxidación anódica* ***(se libera cloro en el ánodo).***

El potencial de la reacción global es Eº=(0'00 V) + (-1'36 V) = -1'36 V.

c) $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ *reducción catódica* ***(se deposita Ni en el cátodo).***
$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ *oxidación anódica* ***(se libera cloro en el ánodo).***

El potencial de la reacción global es Eº=(-0'25V) + (-1'36 V) = -1'61 V.

Como se observa, en los tres casos las reacciones que tienen lugar no son espontáneas, dado que los potenciales de las reacciones globales son negativos, $\Delta E^0 < 0$, lo que implica que $\Delta G^0 > 0$ para las reacciones consideradas.

RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Problema 17

Para cada una de las siguientes electrolisis, calcule:

a) La masa de cinc metálico depositada en el cátodo al pasar por una disolución acuosa de Zn^{2+} una corriente de 1'87 amperios durante 42'5 minutos.

b) El tiempo necesario para que se depositen 0'58 g de plata tras pasar por una disolución acuosa de $AgNO_3$ una corriente de 1'84 amperios.

Datos. F = 96500 C. Masas atómicas: Zn = 65'4 ; Ag = 108.

Solución

a) Usemos la expresión matemática que engloba los aspectos cuantitativos de las leyes de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot t}{96500} \cdot M_{eq}$$

Para ello se tiene en cuenta que la $M_{eq}(Zn)=M_a/2$ = 65'4/2 = 32'7 g y que el tiempo expresado en segundos es t= 42'5 x 60 = 2550 s

Sustituyendo los valores en la expresión anterior se obtiene.

m =(32'7 g x 1'87 A x 2550 s)/96500 C = 1'61 g

b) Despejando el tiempo t de la expresión:

$$m = \frac{I \cdot t}{96500} \cdot M_{eq}$$

se obtiene: t = (96500·m)/M_{eq}·I

Para el cálculo del tiempo se tiene en cuenta que la $M_{eq}(Ag)=M_a/1$ = 108 g y que la cantidad de plata depositada en ese tiempo es de 0'58 g

Sustituyendo los valores en la expresión anterior se obtiene:

t = (96500 x 0'58)/108 x 1'84 = 281'6 s

Problema 18

A través de una cuba electrolítica que contiene una disolución de nitrato de cobalto (II) pasa una corriente eléctrica durante 30 minutos, depositándose en el cátodo 5 g de cobalto.

a) Calcule la intensidad de la corriente que ha circulado.
b) ¿Cuál es el número de átomos de cobalto depositados?
Datos. Masa atómica: Co = 59; F = 96500 C.

Solución

a) *Usamos la expresión matemática de las leyes de Faraday:* $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t)/96500$

En primer lugar, calculamos la masa equivalente del Co:

$$M_{eq}=M_a(Co)/2 = 59/2 = 29'5 \text{ g}$$

Despejando la intensidad se tiene: $I = (96500 \cdot m)/M_{eq} \cdot t$

Sustituyendo en ella, los valores de m (= 5 g), M_{eq} *(= 29'5 g) y t (= 30 x 60 s), se tiene:*

I= (96500 C x 5 g)/(29'5 g x 1800 s) = 9'08 amperios

b) *Calculemos el número de moles de cobalto que se han depositado:*

$$n = \text{masa de Co depositada}/M_a(Co) = 5 \text{ g}/59 \text{ g} \cdot mol^{-1} = 0'0847 \text{ moles de Co}$$

Teniendo en cuenta que:

$$1 \text{ mol de átomos} = \text{Nº de Avogadro de átomos } (N_A) = 6'023x10^{23} \text{ átomos} \cdot mol^{-1}$$

El número de átomos de Co depositados será:

$$N = n \times N_A = 0'0847 \times 6'023x10^{23} = 5'1x10^{22} \text{ átomos de Co}$$

Problema 19

a) ¿Qué cantidad de electricidad es necesaria para que se deposite en el cátodo todo el oro contenido en un litro de disolución 0'1 M de cloruro de oro (III)?
b) ¿Qué volumen de cloro, medido a la presión de 740 mm de mercurio y 25º C, se desprenderá en el ánodo?
Datos. F = 96500 C; R = 0'082 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}; Masas atómicas: Cl = 35'5; Au = 197

Solución

a) *Usemos la expresión matemática de las leyes de Faraday:* $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t)/96500$

En primer lugar calculamos la masa equivalente del Au:

$$M_{eq}=M_a(Au)/3 = 197/3 = 65'66 \text{ g}$$

Despejando la cantidad de electricidad Q (= I·t) se tiene: $Q=(96500 x m)/M_{eq}$

Como la disolución es 0'1 M y se electroliza 1 L de disolución, la masa de Au que se depositará en la electrolisis será: $m = 0'1 \text{ mol x } 197 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 19'7 \text{ g}$

Sustituyendo los valores en la expresión: $Q=(96500 x m)/M_{eq}$ *, se obtiene:*

Q = (96500 C x 19'7g)/65'66 g = 28952'9 Culombios

b) *Este apartado se reduce a un problema de estequiometría. Usemos las relaciones estequiométricas entre los moles de oro y de cloro que se liberan en el proceso electrolítico:*

$$AuCl_3 \; [Au^{3+} + 3Cl^-] \rightarrow Au(s) + 3/2 \; Cl_2(g)$$

Así, por cada mol de oro depositado se liberan 3/2 moles de gas cloro. Como se electroliza un litro de disolución 0'1M, se liberarán (0'1x3/2) moles de cloro gas = 0'15 moles.

Calculemos el volumen de cloro que se corresponden con los 0'15 moles de Cl_2 *medido a 25ºC y 740 mm de Hg. Para ello hacemos uso de la ecuación de los gases perfectos:* $P\cdot V = n\cdot R\cdot T$*, usando los valores siguientes:*

$$P = 740 \text{ mm de Hg}/760 \text{ mm}\cdot\text{atm}^{-1} = 0'973 \text{ atm}$$
$$n=0'15 \text{ moles}$$
$$T= 25ºC = 298 \text{ K}$$
$$R= 0'082 \text{ atm}\cdot \text{L}\cdot \text{K}^{-1}\cdot \text{mol}^{-1}$$

Despejando V de la ecuación de los gases perfectos y sustituyendo en ella los correspondientes valores y unidades de P,n,T y R se obtiene:

V = 3'76 litros

Problema 20

Se desea conocer la cantidad de electricidad que atraviesa dos cubas electrolíticas conectadas en serie, que contienen disoluciones acuosas de nitrato de plata, la primera, y de sulfato de hierro (II), la segunda. Para ello se sabe que en el cátodo de la primera se han depositado 0'810 g de plata.

a) Calcule la cantidad de electricidad que ha atravesado las cubas y la cantidad de hierro depositada en el cátodo de la segunda cuba.
b) Indique alguna aplicación de la electrólisis.

Datos. F = 96500 C. Masas atómicas: Fe = 56; Ag = 108.

Solución

a) *De la expresión matemática de las leyes de Faraday:* $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t)/96500$

En primer lugar calculamos la masa equivalente de la plata:

$$M_{eq(}(Ag) = M_a(Ag)/1 = 108/1 = 108\ g$$

Despejando la cantidad de electricidad Q (= I·t) se tiene: $Q = (96500 x m)/M_{eq}$

Sustituyendo los distintos valores en la expresión anterior, se obtiene:

$$Q = (96500\ C\ x\ 0'810\ g)/108\ g = 723'75\ \text{Culombios}$$

Para calcular la cantidad de hierro depositada en el cátodo de la segunda cuba usaremos la misma expresión anterior en la que pondremos la masa equivalente del hierro: $M_{eq(}(Fe) = M_a(Fe)/2 = 56/2 = 28\ g$

Sustituyendo los distintos valores, se obtiene:

$$\mathbf{m = (M_{eq} \cdot I \cdot t)/96500 = (28\ g\ x 723'75\ C)/96500\ C = 0'21\ g\ de\ Fe}$$

b) *Los procesos electrolíticos tienen una gran diversidad de aplicaciones industriales. Entre ellas, mencionaremos la electrolisis del NaCl fundido basado en las siguientes semirreacciones:*

$$Na^+ + 1e^- \rightarrow Na(s) \quad \text{reducción catódica}$$

$$Cl^- \rightarrow ½\ Cl_2 + 1e^- \quad \text{oxidación anódica}$$

Sin entrar en detalles en la descripción de la celda electrolítica, mencionaremos que este es el procedimiento industrial que se utiliza para la obtención de sodio y cloro.

Si en el proceso electrolítico se utiliza una disolución concentrada de NaCl (salmuera), se obtiene cloro e hidróxido sódico (NaOH) liberándose gas hidrógeno. Las semirreaciones son:

$$H^+ + 1e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 \quad \text{reducción catódica}$$

$$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + 1e^- \quad \text{oxidación anódica}$$

Otras de las aplicaciones de los procesos electrolíticos es la obtención de elementos a partir de sus compuestos. Así, por estos procedimientos, se obtiene a escala industrial el aluminio, el magnesio, el cloro, el sodio, el flúor, etc.

También, mediante procesos electrolíticos, un metal puede ser recubierto con otro (galvanostegia). Así, por ejemplo, un metal puede ser recubierto de níquel (niquelado), de cromo (cromado), de oro o de plata (plateado).

Problema 21

Se hace pasar una corriente eléctrica de 2'5 A durante 2 horas a través de una celda electrolítica que contiene una disolución de $Ni(NO_3)_2$.

a) ¿Cuántos gramos de níquel metálico se depositarán en el cátodo?
b) ¿Cuántos moles de electrones se han necesitado?

Datos. F = 96500 C. Masa atómica: Ni = 58'7

Solución

a) *La expresión matemática de las leyes de Faraday es:* $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t)/96500$

donde, I= 2'5 A; t= 2 x 3600 = 7200 s.

Calculemos la $M_{eq}(Ni) = M_a(Ni)/2 = 58'7/2 = 29'35$ *g*

Sustituyendo los valores anteriores en la expresión de Faraday, se obtiene:

$$m = (29'35 \times 2'5 \times 7200)/96500 = 5'47 \text{ g de Ni}$$

b) *Utilicemos la semirreacción de reducción catódica del Ni:* $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni(s)$

Se observa que por cada mol de Ni que se deposita en el cátodo, se necesitan 2 moles de electrones.

Calculemos el número de moles de Ni depositado:

$$n = m/M_a(Ni) = 5'47\ g/58'7\ g\cdot mol^{-1} = 0'093 \text{ moles de Ni}$$

Así pues el número de moles de electrones que se han necesitado será:

$$\mathbf{n = 0'093 \times 2 = 0'1863 \text{ moles de electrones}}$$

Problema 22

A través de un litro de disolución 0'1 M de nitrato de plata se hace pasar una corriente de 0'15 A durante 6 horas.

a) Determine la masa de plata depositada en el cátodo.
b) Calcule la molaridad del ion plata una vez finalizada la electrólisis, suponiendo que se mantiene el volumen inicial de la disolución.

Datos. F = 96500 C. Masas atómicas: N= 14; Ag = 108.

Solución

a) *De las leyes de Faraday:* $m = (M_{eq}\cdot I\cdot t)/96500$

t = (6 x 3600)= 21600 s

Determinemos la masa equivalente de la plata: $M_{eq}(Ag) = M_a(Ag)/1 = 108\ g$

Sustituyendo los distintos valores, se obtiene:

$$\mathbf{m = (M_{eq}\cdot I\cdot t)/96500 = (108\ g \times [0'15 \times 21600]\ C)/96500\ C = 3'62\ g}$$

b) *Conociendo la cantidad de plata que se ha depositado, determinaremos el número de moles de iones* Ag^+ *que ha desaparecido de la disolución:*

Moles de Ag depositados = moles de iones Ag^+ *que desparecen de la disolución =* $3'62\ g/108\ g\cdot mol^{-1} = 0'033$ *moles.*

Como inicialmente se tiene un litro de disolución 0'1 M, la molaridad del ion Ag^+ *una vez finalizada la electrolisis será:*

$$\mathbf{0'1 - 0'033 = 0'067\ M}$$

Problema 23

Una muestra de un metal se disuelve en ácido clorhídrico y se realiza la electrólisis de la disolución. Cuando han pasado por la célula electrolítica 3215 C, se encuentra que en el cátodo se han depositado 1'74 g de metal. Calcule:

a) La carga del ion metálico.
b) El volumen de cloro desprendido medido en condiciones normales.

Datos. F = 96500 C. Masa atómica del metal = 157'2.

Solución

a) De las leyes de Faraday: $m = (M_{eq} \cdot I \cdot t)/96500$

Despejando la M_{eq}, se obtiene: $M_{eq} = (96500 \cdot m)/Q$

Siendo $Q = I \cdot t = 3215\ C$

Sustituyendo los valores en la expresión anterior, se obtiene:

Despejando la M_{eq}, se obtiene: $M_{eq} = (96500\ C \times 1'74\ g)/3215\ C = 52'22\ g$

Determinemos la masa equivalente del ion metálico A^{z+} de carga z:

$$M_{eq}(A) = M_a(A)/z = 157'2/z\ g = 52'22\ g$$

Despejando de la igualdad anterior la carga, se obtiene: **z =3**

b) Este apartado se reduce a un problema de estequiometría. Usemos las relaciones estequiométricas entre los moles del metal y de cloro que se liberan en el proceso electrolítico. Como la carga del metal es z+, el compuesto será: ACl_3. Así, pues:

$$ACl_3\ [A^{3+} + 3Cl^-] \rightarrow A(s) + 3/2\ Cl_2(g)$$

Así, por cada mol de metal depositado se liberan 3/2 moles de gas cloro. Como la cantidad de metal depositado es de 1'74 g, el número de moles de metal depositado será: 1'74 g / 157'2 $mol^{-1} \cdot g$ = 0'011 moles de metal que se corresponderá con 1'5 x 0'011 = 0'016 moles de gas cloro.

Calculemos el volumen de cloro que se corresponden con los 0’016 moles de Cl_2 medido en condiciones normales. Para ello, tenemos en cuenta que 1 mol de cualquier gas ocupa 22’4 litros en condiciones normales.

Así pues, el volumen de gas cloro liberado será:
V = 0’016 x 22’4 = 0’358 litros.

Problema 24

El principal método de obtención del aluminio comercial es la electrolisis de las sales de Al^{3+} fundidas.

a) ¿Cuántos culombios deben pasar a través del fundido para depositar 1kg de aluminio?
b) Si una célula electrolítica industrial de aluminio opera con una intensidad de corriente de 40000 A. ¿Cuánto tiempo será necesario para producir 1 kg de aluminio?

Datos. F = 96500 C. Masa atómica: Al = 27.

Solución

a) De las leyes de Faraday: $m = (M_{eq} \cdot Q)/96500$

Siendo $Q = I \cdot t = (96500 \cdot m)/M_{eq}$

Determinemos la masa equivalente del aluminio: $M_{eq}(Al) = M_a(Al)/3 = 27/3 = 9$ *g.*

Sustituyendo los valores en la expresión anterior, se obtiene:

Q = (96500 C x 1000 g)/9 g = 10722222’22 C

b) A partir de la relación, Q = I·t, y de valor calculado en el apartado anterior para la cantidad de electricidad, se obtiene:

10722222’22 C = 40000 A x t (s)

Despejando el tiempo, se obtiene: t = 268’05 s = 4’47 m

Problema 25

Dos cubas electrolíticas, conectadas en serie, contienen una disolución acuosa de $AgNO_3$, la primera, y una disolución acuosa de H_2SO_4, la segunda. Al pasar cierta

cantidad de electricidad por las dos cubas se han obtenido, en la primera, 0’090 g de plata. Calcule:

a) La cantidad de electricidad que pasa por las cubas.
b) El volumen de H_2, medido en condiciones normales, que se obtiene en la segunda cuba.

Datos. F = 96500 C. Masas atómicas: H=1; Ag = 108.

Solución

a) *De las leyes de Faraday:* $m = (M_{eq} \cdot Q)/96500$

Despejando $Q = (96500 \cdot m)/M_{eq}$

La masa equivalente de la plata es $M_{eq} = M_a(Ag)/1 = 108$ *g.*

Sustituyendo los valores en la expresión que relaciona Q con la masa depositada y con la M_{eq}*, se obtiene:*

$$Q = (96500 \text{ C} \times 0'090 \text{ g})/108 \text{ g} = 80'41 \text{ C}$$

b) *Establezcamos las relaciones estequiométricas entre la plata que se deposita en la primera cuba y el gas* H_2 *que se libera en la segunda.*

$$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag(s)$$

$$H^+ + 1e^- \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2$$

Así pues, por cada mol de plata que se deposita en la primera cuba, se libera, ½ moles de H_2 *en la segunda. El número de moles de plata depositados en la primera es:* $n = 0'090 \text{ g}/\ 108 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{g} = 8'33 \times 10^{-4}$ *moles de Ag.*

Por consiguiente, el número de moles de H_2 *liberados en la segunda es:*

$$\tfrac{1}{2} \times 8'33 \times 10^{-4} \text{ moles de } H_2 = 4'16 \times 10^{-4} \text{ moles de } H_2$$

Calculemos el volumen de hidrógeno que se corresponden con los $4'16 \times 10^{-4}$ *moles de* H_2 *medido en condiciones normales. Para ello, tenemos en cuenta que 1 mol de cualquier gas ocupa 22’4 litros en condiciones normales.*

Así pues el volumen de gas hidrógeno liberado será:

$$V = 4'16 \times 10^{-4} \times 22'4 = 9'33 \times 10^{-3} \text{ litros } (V = 9'33 \text{ mL})$$

TEMA 7

QUÍMICA DEL CARBONO

Aspectos Teóricos

7.1. Conceptos básicos

7.1.1 GRUPO FUNCIONAL*: es una agrupación característica de átomos, con enlaces polares o múltiples, que introduce un punto reactivo en la molécula, siendo responsable del comportamiento químico de ésta.*

7.1.2 SERIE HOMÓLOGA*: es un conjunto de compuestos orgánicos que contiene un mismo grupo funcional y difieren sólo en la longitud de la cadena, es decir, en el número de grupos* $–CH_2–$.

7.1.3 ISOMERÍA*: Isómeros son compuestos diferentes que tienen igual fórmula molecular.*

La isomería puede ser:

a. *Constitucional:*

   Estos isómeros difieren en la secuencia de sus enlaces, es decir, en la forma en que están conectados sus átomos.

   1) *De cadena. La estructura de la cadena es diferente: puede ser lineal o ramificada.*
   2) *De posición. Los isómeros tienen el mismo grupo funcional, aunque en posición diferente en una misma cadena.*
   3) *De función. Son isómeros con grupos funcionales distintos.*

b. *Estereoisomería:*

   Estos isómeros sólo se diferencian en la orientación de sus átomos en el espacio.

   1) *Geométrica. Se presenta en los alquenos que poseen dos grupos diferentes en el extremo del doble enlace. El isómero cis tiene los sustituyentes en el mismo lado del doble enlace, el isómero trans los tiene en lados opuestos.*
   2) *Óptica. Esta isomería se presenta cuando existe en la molécula un carbono quiral o asimétrico (carbono unido a cuatro grupos diferentes). A estos isómeros se les denomina enantiómeros, sus propiedades físicas son iguales, excepto en el sentido en que hacen girar el plano de polarización de la luz.*

7.2. *Reacciones en Química Orgánica*

Una gran parte de las reacciones en Química Orgánica se pueden clasificar en:
1. Reacciones de sustitución
2. Reacciones de adición
3. Reacciones de eliminación
4. Reacciones de oxidación-reducción

7.2.1. Reacciones de sustitución:

Un átomo o un grupo de átomos de una molécula, sustrato, es sustituido por otro átomo o grupo de átomos de otra, denominada reactivo.
El reactivo puede ser un radical libre, un nucleófilo o un electrófilo.
En la mayoría de las reacciones de sustitución que experimentan los alcanos, el reactivo es un radical.

Ej: $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{luz o calor}} CH_3Cl + HCl$

Esta reacción puede continuar, precisando en cada etapa luz o calor y formándose, también en cada etapa, HCl:

$$CH_3Cl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4$$

La reacción del metano con el cloro, por tanto, conduce a una mezcla de productos clorados, cuya composición depende de la proporción de cloro y de las condiciones de la reacción.

7.2.2. Reacciones de adición:

Una molécula incorpora a su estructura otra molécula.
Este tipo de reacciones ocurren sobre sustratos con dobles o triples enlaces originando un producto con mayor grado de saturación.

- *Reacciones de adición electrófila*

  Adición de Hidrógeno. Ej: $CH_3CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3CH_2CH_3$

  Adición de halógenos. Ej: $CH_3CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3CHBrCH_2Br$

  Adición de agua. Ej: $CH_3CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3CHOHCH_3$

  Adición de haluros de hidrógeno.

  Ej: $CH_3CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CHClCH_3$

Regla de Markovnikov: *En general, la adición de un reactivo del tipo HX (H_2O, HCl ...) a un doble enlace de un alqueno da lugar a un producto mayoritario en el que el hidrógeno del reactivo se ha unido al átomo de carbono que inicialmente tenía mayor número de átomos de hidrógeno.*

7.2.3 Reacciones de eliminación*:*

Una molécula pierde algunos átomos de posiciones adyacentes y origina una nueva molécula con un enlace múltiple, doble o triple.

- *Deshidratación de alcoholes*

  Ej: $CH_3CH_2OH \xrightarrow[calor]{H_2SO_4} CH_2 = CH_2$

- *Deshidrohalogenación de haluros de alquilo*

  Ej: $CH_3CHCl\,CH_3 \xrightarrow[alcohol]{KOH} CH_2 = CHCH_3$

  Dependiendo del haluro de alquilo y de las condiciones de la reacción los nucleófilos, que también son básicos, pueden participar en la reacción de sustitución o en la de eliminación.

- *Deshalogenación de dihaluros vecinales*

  Ej: $CH_2BrCH_2Br \xrightarrow{catalizador} CH \equiv CH$

Regla de Saytzeff: *En las reacciones de eliminación, usualmente predominan los alquenos más sustituidos, como productos de la reacción.*

2.4 Reacciones de oxidación-reducción*:*

Entre los procesos de oxidación-reducción que pueden experimentar los compuestos orgánicos se encuentra la combustión, la reacción de oxidación más típica de los hidrocarburos.
La combustión es una reacción química muy exotérmica que se produce en presencia de oxígeno que, en cantidad abundante, origina dióxido de carbono y agua como productos.

Ej: $CH_3CH_2CH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$

RESOLUCIÓN DE CUESTIONES

Cuestión 1

Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) Recibe el nombre de grupo funcional un átomo o grupo de átomos distribuidos de tal forma que la molécula adquiere unas propiedades químicas características.
b) Dos compuestos orgánicos que poseen el mismo grupo funcional siempre son isómeros.
c) Dos compuestos orgánicos con la misma fórmula molecular pero distinta función, nunca son isómeros.

Solución

*a) **Cierto**. Es la definición de grupo funcional.*

*b) **Falsa**. No tiene por qué tener la misma fórmula molecular.*

*c) **Falsa**. Pueden ser isómeros de función.*

Cuestión 2

Justifique la veracidad o falsedad de las siguientes proposiciones:

a) Los hidrocarburos saturados son mucho más reactivos que los insaturados.
b) Grupo funcional es un átomo o grupo de átomos que confiere a la cadena hidrocarbonada unas propiedades químicas características.
c) En el metano el átomo de carbono presenta hibridación sp^3.

Solución

*a) **Falso**. Los hidrocarburos saturados son poco reactivos porque no tienen grupos funcionales. Los hidrocarburos insaturados son más reactivos debido a sus dobles o triples enlaces, siendo la reacción más frecuente la de adición.*

*b) **Cierto**. Es la definición de grupo funcional.*

*c) **Cierto**. El carbono dispone sus enlaces sencillos tetraédricamente, por lo que utiliza hibridación sp^3.*

Cuestión 3

Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:
a) El punto de ebullición del metano es menor que el del butan-1-ol.
b) La molécula $CHCl_3$ posee una geometría tetraédrica con el átomo de carbono ocupando la posición central.
c) El etano es más soluble en agua que el etanol.

Solución

a) ***Cierta****. El butan-1-ol tiene carácter polar y forma enlaces de hidrógeno a través del grupo -OH, por lo que su punto de ebullición es mayor. Además, al tener mayor tamaño que el metano, también son mayores las fuerzas de Van der Waals entre sus moléculas. El metano es una molécula apolar y no forma enlaces de hidrógeno.*

b) ***Cierta****. El átomo de carbono adopta hibridación* sp^3 *y por lo tanto la geometría de la molécula* $CHCl_3$ *es tetraédrica.*

c) ***Falsa****. El etanol es soluble en agua por ser una molécula polar y capaz de formar enlaces de hidrógeno a través del grupo -OH con las moléculas de este disolvente, mientras que el etano es una molécula no polar y por tanto no soluble en agua.*

Cuestión 4

Las fórmulas moleculares de tres hidrocarburos lineales son: C_3H_6; C_4H_{10}; C_5H_{12}. Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) Los tres pertenecen a la misma serie homóloga.
b) Los tres presentan reacciones de adición.
c) Los tres poseen átomos de carbono con hibridación sp^3.

Solución

a) ***Falsa****. Por definición de serie homóloga, los homólogos solo se diferencian en el número de grupos* $-CH_2-$*; El* C_3H_6 *tiene una instauración por lo que no pertenece a la misma serie homóloga que los hidrocarburos saturados* C_4H_{10} *y* C_5H_{12} *que sí son miembros de la misma serie.*

b) ***Falsa****. Los hidrocarburos saturados no experimentan reacciones de adición, mientras que los hidrocarburos alifáticos insaturados dan reacciones de adición al doble o triple enlace.*

*c) **Cierta**. Todos los carbonos con enlaces sencillos presentan hibridación sp^3 y todas las moléculas tienen, al menos, uno.*

Cuestión 5

Las fórmulas moleculares de tres hidrocarburos lineales son: C_2H_4; C_3H_8; C_4H_{10}. Razone si son verdaderas o falsas las siguientes afirmaciones:

a) Los tres pertenecen a la misma serie homóloga.
b) Los tres experimentan reacciones de sustitución.
c) Sólo uno de ellos tiene átomos de carbono con hibridación sp^2.

Solución

*a) **Falsa**. Por definición de serie homóloga, los homólogos solo se diferencian en el número de grupos metileno, $–CH_2–$, sin embargo el C_2H_4 tiene una insaturación, mientras que el C_4H_{10} y el C_3H_8 sí pertenecen a la misma serie homóloga y son hidrocarburos saturados.*
*b) **Falsa**. El C_2H_4 es un alqueno y la reacción característica del doble enlace es la adición.*
*c) **Cierta**. Sólo el C_2H_4 , ya que los carbonos con doble enlace presentan hibridación sp^2.*

Cuestión 6

a) Indique los grupos funcionales presentes en las siguientes moléculas:

i) $CH_3CH_2CHOHCH_3$
ii) $CH_3CHOHCHO$
iii) CH_3CHNH_2COOH

b) Escriba un isómero de función de la molécula del apartado i).
c)Escriba un isómero de posición de la molécula del apartado ii).

Solución

a) i) ***$CH_3CH_2CHOHCH_3$, grupo funcional alcohol (R-OH)**. El grupo -OH (grupo hidroxilo) confiere a la molécula unas propiedades químicas características.*
ii) ***$CH_3CHOHCHO$, grupo funcional alcohol (R-OH) y aldehído (R-CHO)**.*

iii) ***CH_3CHNH_2COOH*, grupo funcional amina ($R-NH_2$) y ácido carboxílico (R-COOH)**.

b) ***$CH_3CH_2OCH_2CH_3$*.**

c) ***CH_2OHCH_2CHO*.**

Cuestión 7

Indique si la estructura de cada pareja representa el mismo compuesto o compuestos diferentes, identificando los grupos funcionales presentes:

a) $CH_3CH_2OCH_3$ y $CH_3OCH_2CH_3$
b) $CH_3CH_2OCH_3$ y $CH_3CHOHCH_3$
c) $CH_3CH_2CH_2OH$ y $CH_3CHOHCH_3$

Solución

a) ***Es el mismo compuesto***. *Si giramos 180º la molécula, vemos que es la misma estructura.* ***El grupo funcional es éter (R-O-R')***.
b) ***Compuestos diferentes***. *$CH_3CH_2OCH_3$ es un éter* ***(R-O-R')***, *$CH_3CHOHCH_3$ es un alcohol* ***(R-OH)***.
c) ***Compuestos diferentes***. *Son dos isómeros de posición, ambos son alcoholes* ***(R-OH)***.

Cuestión 8

Indique los grupos funcionales de las siguientes moléculas:

a) $CH_3CH_2COCH_2CH_3$
b) $CH_3CH_2CHOHCOOH$
c) $CH_3CH_2CHNH_2CHO$

Solución

a) ***Grupo funcional cetona***. *Contiene el grupo carbonilo: R-CO-R'.*
b) ***Grupo funcional ácido***. *Contiene el grupo carboxilo: R-COOH.* ***Grupo funcional alcohol***. *Contiene el grupo hidroxilo: R-OH.*
c) ***Grupo funcional aldehído***. *Contiene el grupo carbonilo en carbono terminal: R-CHO.* ***Grupo funcional amino***. *Contiene el grupo $-NH_2$.*

Cuestión 9

Defina serie homóloga e indique cuáles de los siguientes compuestos pertenecen a la misma serie que CH_3OH:

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
b) CH_3CH_2OH
c) CH_3COOH

Solución

***Es un conjunto de compuestos orgánicos que contiene un mismo grupo funcional y difieren solo en la longitud de la cadena, es decir, en el número de** $-CH_2-$.*
*a) **Pertenece a la misma serie que CH_3OH.** Cumple la definición de serie homóloga.*
*b) **Pertenece a la misma serie que CH_3OH.** Cumple la definición de serie homóloga.*
*c) **No pertenece a la misma serie que CH_3OH.** No cumple la definición, es un ácido carboxílico (contiene un grupo funcional diferente).*

Cuestión 10

Dados los compuestos: butan-2-ol, $CH_3CHOHCH_2CH_3$, y 3-metilbutan-1-ol, $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH$, responda, razonadamente, a las siguientes cuestiones:

a) ¿Son isómeros entre sí?
b) ¿Presenta alguno de ellos isomería óptica?

Solución

*a) **No**. No tienen la misma fórmula molecular, para el butan-2-ol es $C_4H_{10}O$ y para el 3-metilbutan-1-ol es $C_5H_{12}O$.*
*b) **Sí**. El butan-2-ol presenta isomería óptica ya que el carbono número dos es quiral, es decir, es un átomo de carbono con cuatro sustituyentes distintos.*

Cuestión 11

a) Defina serie homóloga.

b) Escriba la fórmula de un compuesto que pertenezca a la misma serie homóloga de cada uno de los que aparecen a continuación: CH_3CH_3; $CH_3CH_2CH_2OH$; $CH_3CH_2NH_2$.

Solución

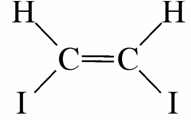
a) Es un conjunto de compuestos orgánicos que contiene un mismo grupo funcional y difieren solo en la longitud de la cadena, es decir, en el número de grupos $-CH_2-$.
b) El $CH_3\underline{CH_2}CH_3$ *pertenece a la misma serie homóloga que el* CH_3CH_3*; El* CH_3CH_2OH *pertenece a la misma serie que el* $CH_3\underline{CH_2}CH_2OH$*; El* $CH_3CH_2NH_2$ *pertenece a la misma que el* $CH_3\underline{CH_2}CH_2NH_2$.

Cuestión 12

Defina los siguientes conceptos y ponga un ejemplo de cada uno de ellos:
a) Serie homóloga.
b) Isomería de cadena.
c) Isomería geométrica.

Solución

a) Es un conjunto de compuestos orgánicos que contiene un mismo grupo funcional y difieren solo en la longitud de la cadena, es decir, en el número de grupos $-CH_2-$*. Por ejemplo:* CH_3CH_3 *y* $CH_3CH_2CH_3$.
b) Estos isómeros poseen el mismo grupo funcional, pero la estructura de la cadena es diferente; puede ser lineal o ramificada. Por ejemplo, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ *y* $CH_3CH(CH_3)CH_3$.
c) Se presenta en los alquenos, debido al impedimento de giro del doble enlace. El isómero cis tiene los sustituyentes en el mismo lado del doble enlace y el isómero trans los tiene en lados opuestos. Por ejemplo:



cis-1,2-diyodoeteno

H I C=C I H

trans-1,2-diyodoeteno

Cuestión 13

Dados los siguientes compuestos: $CH_3COOCH_2CH_3$, CH_3CONH_2 , $CH_3CHOHCH_3$ y $CH_3CHOHCOOH$
a) Identifique los grupos funcionales presentes en cada uno de ellos.
b) ¿Alguno posee átomos de carbono asimétrico? Razone su respuesta.

Solución

a) ***$CH_3\underline{COO}CH_2CH_3$, grupo éster (R-COO-R'); $CH_3\underline{CONH_2}$, grupo amida (R-CONH$_2$); $CH_3CH\underline{OH}CH_3$, alcohol (R-OH); $CH_3CH\underline{OHCOOH}$, ácido carboxílico (R-COOH) y alcohol (R-OH).***
b) ***Sí****. El $CH_3\underline{C}HOHCOOH$ contiene un carbono asimétrico, ya que el carbono número dos tiene todos los sustituyentes distintos.*

Cuestión 14

Explique uno de los tipos de isomería que pueden presentar los siguientes compuestos y represente los correspondientes isómeros:

a) CH_3COCH_3
b) $CH_3CH_2CH_2CH_3$
c) $CH_3CHFCOOH$

Solución

a) ***Puede presentar isomería de función****. Son isómeros con distintos grupos funcionales. El isómero será CH_3CH_2CHO.*
b) ***Puede presentar isomería de cadena****. Los isómeros poseen el mismo grupo funcional, pero la estructura de la cadena es diferente; puede ser lineal o ramificada. El isómero será $CH_3CH(CH_3)CH_3$.*
c) ***Puede presentar isomería de posición****. Los isómeros tienen el mismo grupo funcional, en posición diferente, en una misma cadena. El isómero será CH_2FCH_2COOH.*
Puede presentar también isomería óptica*. En este compuesto el carbono número dos es quiral, los enantiómeros se representan a continuación:*

Cuestión 15

Defina los siguientes conceptos y ponga un ejemplo de cada uno de ellos:
a) Isomería de función.
b) Isomería de posición.
c) Isomería óptica.

Solución

a) Isómeros de función son compuestos con la misma fórmula molecular pero con distintos grupos funcionales. Por ejemplo: $CH_3CH_2CH_2OH$ y $CH_3OCH_2CH_3$.
b) Isómeros de posición son compuestos que tienen el mismo grupo funcional, en posición diferente, en una misma cadena. Por ejemplo: $CH_3CHOHCH_3$ y $CH_3CH_2CH_2OH$.
c) Isómeros ópticos son compuestos que tienen todas sus propiedades iguales y que solo se diferencian en su distinto comportamiento frente a la luz polarizada, ya que la disposición espacial de los sustituyentes es diferente. Se presenta esta isomería cuando existe en la molécula un carbono quiral o asimétrico (carbono unido a cuatro grupos diferentes). Por ejemplo:

Cuestión 16

Explique por qué el $CH_3CH_2CH_2OH$ es más soluble en agua que el $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

Solución

El $CH_3CH_2CH_2OH$ es más soluble en agua porque es polar y forma con facilidad enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, debido a la presencia del grupo hidroxilo.

Los alcoholes son moléculas polares y por tanto solubles en disolventes polares como el agua. La solubilidad en agua disminuye al aumentar la masa molecular del alcohol.

El $CH_3CH_2CH_2CH_3$ es un alcano insoluble en agua por ser una molécula apolar.

Cuestión 17

Dados los siguientes compuestos orgánicos: $CH_3CH_2CH_3$; CH_3OH; $CH_2{=}CHCH_3$. Indique razonadamente:
a) ¿Cuál es soluble en agua?
b) ¿Cuáles son hidrocarburos?
c) ¿Cuál presenta reacciones de adición?

Solución

a) $CH_3CH_2CH_3$ es un alcano (apolar) y por tanto no es soluble en agua. CH_3OH es un alcohol (polar) y por tanto soluble en agua, forma enlaces de hidrógeno con las moléculas de este disolvente. $CH_2{=}CHCH_3$ no es soluble en agua ya que no posee grupos polares.

b) Hidrocarburos son los compuestos que están formados por carbono e hidrógeno solamente, por tanto sólo lo son $CH_3CH_2CH_3$ y $CH_2{=}CHCH_3$.

c) Los alquenos tienen doble enlace y experimentan las reacciones de adición a este enlace. Sólo experimentará adición el $CH_2{=}CHCH_3$.

Cuestión 18

Los compuestos CH_3CH_2OH y $CH_3CH_2CH_3$ tienen masas moleculares similares. Indique, justificando la respuesta:
a) Cuál tiene mayor punto de fusión.
b) Cuál de ellos puede experimentar una reacción de eliminación y escríbala.

Solución

a) El CH_3CH_2OH es más polar que el $CH_3CH_2CH_3$ y sus moléculas pueden formar enlaces de hidrógeno a través de los grupos hidroxilo, por tanto, tiene mayor punto de fusión

b) El CH_3CH_2OH. $H-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[calor]{H_2SO_4} CH_2=CH_2+H_2O$

La reacción de eliminación se caracteriza por la pérdida de algunos átomos de una cadena carbonada. En la reacción descrita, se elimina una molécula de agua y se genera un doble enlace en la cadena.

Cuestión 19

Complete las siguientes reacciones e indique de qué tipo son:

a) $CH_3CH=CH_2+HBr\rightarrow$

Solución:

$$CH_3CH=CH_2+HBr\rightarrow CH_3CHBrCH_3$$

Es una reacción de adición de HBr, una hidrobromación de un alqueno. Cuando un reactivo asimétrico se adiciona a un alqueno (o alquino) asimétrico, el fragmento más positivo (generalmente el H) se une al átomo de carbono al que ya están unidos mayor número de átomos de H. Este resultado se corresponde con la regla empírica propuesta por Markovnikov.

b) $CH_3CH_2CH_2OH+H_2SO_4\rightarrow$

Solución:

$$CH_3CH_2CH_2OH+H_2SO_4\rightarrow CH_3CH=CH_2+H_2O$$

Es una reacción de eliminación de H_2O, una deshidratación de un alcohol, que requiere un catalizador ácido.
Con alcoholes primarios mayores que el propílico, se obtienen mezclas de alquenos como consecuencia de la isomerización ("cambio de posición") del doble enlace. Este tipo de isomerización es común bajo las condiciones de la deshidratación catalizada por ácidos, por lo que no es un tipo de reacción muy adecuada para la preparación de alquenos a partir de alcoholes primarios.

c) $C_6H_6\,(\text{benceno})+HNO_3\xrightarrow{H_2SO_4}$

Solución:

$$C_6H_6\,(\text{benceno})+HNO_3\xrightarrow{H_2SO_4}C_6H_5NO_2+H_2O$$

Es una reacción de sustitución aromática electrofílica, típica de los anillos aromáticos. Este caso consiste en la nitración del benceno y el reactivo electrófilo es el ion nitronio $\left(NO_2^+\right)$, que procede de la mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrados.

d) $CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4}$

Solución:

$CH_2 = CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH$

Es una reacción de adición de H_2O, una hidratación de un alqueno.

e) $CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow$

Solución:

$CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$

Es una reacción de adición de HCl, una hidrocloración de un alqueno.

f) $C_6H_6\,(\text{benceno}) + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3}$

Solución:

$C_6H_6\,(\text{benceno}) + Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5Cl + HCl$

Es una reacción de sustitución aromática electrofílica, típica de los anillos aromáticos, una cloración de benceno.

g) $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow$

Solución:

$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$

Es una reacción de esterificación. Los ácidos carboxílicos reaccionan rápidamente con los alcoholes, en presencia de cantidades catalíticas de ácidos minerales, para producir ésteres.

h) $CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow$

Solución:

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH_2Br$$

Es una reacción de adición de Br_2*, una bromación de un alqueno.*

i) $C_4H_{10} + O_2 \rightarrow$

Solución:

$$2\ C_4H_{10} + 13\ O_2 \rightarrow 8\ CO_2 + 10\ H_2O$$

Es una reacción de combustión. Los hidrocarburos, cuando se queman en presencia de cantidad suficiente de oxígeno, producen dióxido de carbono y agua.
En la combustión de un mol de butano se requieren 13/2 moles de oxígeno. Para eliminar este coeficiente fraccionario, se han multiplicado todos los coeficientes por 2.

j) $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{luz(h\nu)}$

Solución:

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{luz(h\nu)} CH_3Cl + CH_2Cl_2 + CHCl_3 + CCl_4 + HCl$$

Es una reacción de sustitución, la cloración de un alcano. Mediante esta reacción se sustituye un átomo de hidrógeno del hidrocarburo por un átomo de halógeno. Esta sustitución, que se produce a altas temperaturas y especialmente en presencia de la luz, tiene lugar mediante una reacción en cadena por radicales libres que suele proporcionar mezcla de productos mono- y polihalogenados.

k) $CH_2 = CH_2 + O_2 \rightarrow$

Solución:

$$CH_2 = CH_2 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

Es una reacción de combustión.

l) $CH_2 = CHCH_3 + HI \rightarrow$

Solución:

$CH_2 = CHCH_3 + HI \rightarrow CH_3CHICH_3$

Es una reacción de adición de HI a un alqueno, que transcurre de acuerdo con la regla de Markovnikov.

m) $CH_2 = CHCH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4}$

Solución:

$CH_2 = CHCH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CHOHCH_3$

Es una reacción de adición de H_2O, una hidratación de un alqueno. Transcurre de acuerdo con la regla de Markovnikov.

n) $CH_3CH_2CHClCH_2 + KOH \rightarrow KCl +$

Solución:

$CH_3CH_2CHClCH_2 + KOH \rightarrow KCl + CH_3CH_2CHOHCH_3$

Es una reacción de sustitución del halógeno de un haluro de alquilo por un grupo hidroxilo. Esta reacción se lleva a cabo calentando en disolución acuosa básica y produce alcoholes.

Realmente, en el tratamiento de haluros de alquilo con bases entran en competencia la reacción de sustitución (para dar alcoholes) y la de eliminación (para dar alquenos). Aunque el predominio de una u otra depende de varios factores, las condiciones que se especifican en cada uno de los ejemplos que veremos, conducen a la obtención mayoritaria de los productos que se describen en cada caso.

o) $CH_3CH = CHCH_3 + HBr \rightarrow$

Solución:

$$CH_3CH=CHCH_3+HBr\rightarrow CH_3CHBrCH_2CH_3$$

Es una reacción de adición de HBr a un alqueno.

p) $CH_3CHOHCH_2CH_3+H_2SO_4\rightarrow H_2O+.....$

Solución:

$$CH_3CHOHCH_2CH_3+H_2SO_4\rightarrow H_2O+CH_3CH=CHCH_3\,(\text{mayoritario})+CH_2=CHCH_2CH_3$$

Es una reacción de eliminación de H_2O, una deshidratación de un alcohol. Se produce una mezcla de alquenos, siendo el producto mayoritario el but-2-eno.

q) $CH_3CHBrCH_3\xrightarrow{KOH/Etanol}HBr+.....$

Solución:

$$CH_3CHBrCH_3\xrightarrow{KOH/Etanol}HBr+CH_3CH=CH_2$$

Es una reacción de eliminación de HBr, una deshidrohalogenación de un haluro de alquilo. Esta reacción se lleva a cabo calentando con hidróxido potásico disuelto en alcohol. Si el medio básico no es fuerte ni alcohólico puede producirse la reacción de sustitución (véase la reacción "n").

r) $CH_3CH_2COOH+CH_3CH_2OH\rightarrow$

Solución:

$$CH_3CH_2COOH+CH_3CH_2OH\rightarrow CH_3CH_2COOCH_2CH_3+H_2O$$

Es una reacción de esterificación.

s) $CH_3CH=CH_2+H_2\xrightarrow{catalizador}$

Solución:

$$CH_3CH=CH_2+H_2\xrightarrow{catalizador}CH_3CH_2CH_3$$

Es una reacción de adición de H_2, la hidrogenación de un alqueno.

t) $CH \equiv CH + HCl \rightarrow$

Solución:

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl \xrightarrow{HCl} CH_2CCl_2$$

Es una reacción adición de HCl, una hidrocloración de un alquino. La solución que se ofrece corresponde primero a la adición de un mol de cloruro de hidrógeno por mol de acetileno, la adición de un segundo mol de HCl al alqueno obtenido en la primera etapa, daría el derivado dihalogenado correspondiente a la orientación Markovnikov.

u) $CH_3CHBrCHBrCH_3 \xrightarrow{KOH/etanol} 2\ HBr + ...$

Solución:

$$CH_3CHBrCHBrCH_3 \xrightarrow{KOH/etanol} 2HBr + CH_3C \equiv CCH_3$$

Es una reacción de eliminación de dos moléculas de HBr del dibromuro de alquilo. La deshidrohalogenación de un dihaluro vecinal da lugar a un haluro vinílico y éste, en condiciones fuertemente básicas (como es este caso), puede experimentar una segunda deshidrohalogenación para dar un alquino.

v) $CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} HCl + ...$

Solución:

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} HCl + CH_3CH_2CH_2Cl + CH_3CHClCH_3 + ...$$

Es una reacción de sustitución, la halogenación de un alcano. La cloración de los alcanos superiores es similar a la del metano (véase reacción “j”), obteniéndose mezclas de productos más complejas. Por esto, la cloración de alcanos no es, en general, una reacción adecuada para preparar cloruros de alquilo.

w) $CH \equiv CH + H_2 \xrightarrow{Pt/Pd}$

Solución:

$$CH \equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Pt/Pd} CH_3CH_3$$

Es una reacción de adición de H_2, la hidrogenación de un alquino. Se presenta la ecuación que corresponde a la hidrogenación completa del acetileno, que requiere dos moles de H_2 por mol de $CH \equiv CH$.

x) $CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Catalizador}$

Solución:

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Catalizador} CH_3CH_3$$

Es una reacción de adición de H_2, la hidrogenación de un alqueno.

y) $CH_3CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{Luz}$

Solución:

$$CH_3CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{Luz} CH_3CH_2Cl + CH_3CHCl_2 + ClCH_2CH_2Cl + ... + HCl$$

Es una reacción de sustitución, la halogenación de un alcano. La cloración de los alcanos conduce a mezclas complejas de productos halogenados (véase reacciones "j" y "w").

z) $CH_3OH + O_2 \longrightarrow$

Solución:

$$2\ CH_3OH + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 4\ H_2O$$

Es una reacción de combustión.

aa) $CH_3CH_2CH = CH_2 + HI \longrightarrow$

Solución:

$$CH_3CH_2CH=CH_2 \ + \ HI \longrightarrow CH_3CH_2CHICH_3$$

Es una reacción de adición de HI a un alqueno, que transcurre de acuerdo con la regla de Markovnikov.

bb) $CH_3CH=CHCH_3+H_2 \rightarrow$

Solución:

$$CH_3CH=CHCH_3+H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

Es una reacción de adición de H_2, la hidrogenación de un alqueno.

cc) $CH_3CH_3+O_2 \rightarrow$

Solución:

$$2\ CH_3CH_3+7\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2+6\ H_2O$$

Es una reacción de combustión.

dd) $CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{KOH/Etanol}$

Solución:

$$CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{KOH/Etanol} CH_3CH=CH_2+HBr$$

Es una reacción de eliminación de HBr en un haluro de alquilo, para dar un alqueno.

Cuestión 21

Indique el tipo a que pertenece cada una de las siguientes reacciones:

a) $CH_3CH_2Br+NaOH \rightarrow CH_3CH_2OH+NaBr$

b) $CH_3CH_2CH = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2CHClCH_3$

c) $CH_3CHBrCH(CH_3)_2 + NaOH \xrightarrow{etanol} CH_3CH = C(CH_3)_2 + NaBr + H_2O$

Solución:

a) Reacción de sustitución nucleófila.
b) Reacción de adición, hidrocloración de un alqueno.
c) Reacción de eliminación.

Cuestión 22

Ponga un ejemplo de cada una de las siguientes reacciones:
a) Adición a un alqueno.
b) Sustitución en un alcano.
c) Deshidratación de un alcohol.
d) Reacción de eliminación de HCl en un cloruro de alquilo.

Solución:

a) $CH_3CH = CH_2 + H_2 \xrightarrow{catalizador} CH_3CH_2CH_3$

b) $CH_4 + Br_2 \xrightarrow{luz} CH_3Br + CH_2Br_2 + CHBr_3 + CBr_4 + HBr$

c) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2 = CH_2 + H_2O$

d) $CH_3CHClCH_3 \xrightarrow{KOH/Etanol} CH_3CH = CH_2 + HCl$

GLOSARIO DE TÉRMINOS SOBRE LAS CUESTIONES Y PROBLEMAS

- Absorción de la radiación electromagnética. *Interacción de la materia con la energía radiante, en la cual la energía de los fotones de la radiación se usa para excitar los átomos o moléculas.*
-
- Acetileno. *Etino, HC ≡ CH*.
- Acetona. *Propapona,* CH_3 *–CO –* CH_3*.*
- Acidificación. *Adición de hidrogeniones a una disolución para que su pH final sea inferior a 7.*
- Acidimetría. *Titulación en la que una base se valora con una disolución patrón de un ácido*.
- Ácido. *Sustancia que disuelta en agua aumenta la concentración de hidrogeniones.*
- Ácido acético. *Ácido etanoico,* CH_3*-COOH.*
- Ácido débil. *Ácido que en disolución presenta un grado de disociación pequeño.*
- Ácido diprótico*. Ácido que tiene dos moles de protones por mol de compuesto.*
- Ácido fórmico. *Ácido metanoico, H-COOH.*
- Ácido fuerte*. Ácido que en disolución acuosa presenta un grado de disociación alto*.
- Ácido poliprótico*. . Ácido que posee dos o más moles de protones por mol de compuesto.*
- Ácido-base. *Grupo de compuestos químicos que son complementarios, cuyas propiedades están sujetas a las reacciones ácido-base.*
- Ácido-base (Arrhenius). *Grupo de compuestos químicos, que son complementarios, cuyas propiedades están sujetas a la ionización/disociación*

en disolución acuosa. Ácido, aumenta la concentración de protones de la disolución acuosa. Base, sustancia que aumenta la concentración de hidroxilos de la disolución acuosa.

- Ácido-base (Brönsted). *Grupo de compuestos químicos, que son complementarios, cuyas propiedades están dominadas por la transferencia de protones. Ácido, sustancia dadora de protones. Base, sustancia que aceptora de protones.*

- Ácido-base (Lewis). *Grupo de compuestos químicos, que son complementarios, cuyas propiedades están supeditadas a la formación de enlace covalente coordinado. Ácido, sustancia aceptora de pares de electrones. Base, sustancia dadora de pares de electrones.*

- Actividad*. Relación entre la fugacidad de un componente en un cierto estado y su fugacidad en un estado estándar, arbitrariamente definido, a la misma temperatura. La actividad sustituye a la concentración para obviar las desviaciones de la idealidad que presentan las disoluciones concentradas.*

- Afinidad*. Tendencia de un átomo o molécula a reaccionar con átomos o moléculas de diferente constitución química.*

- Afinidad electrónica. *Variación de energía que acompaña al proceso de captación de uno o varios electrones por un átomo de un elemento en estado gaseoso.*

- Agente oxidante. *Véase* oxidante.

- Agente reductor. *Véase* reductor.

- Agitación. *Mover un fluido o una suspensión para facilitar el transporte de materia o energía en ellos.*

- Alcalimetría*. Titulación en la que un ácido se valora con una disolución patrón de una base*.

- Análisis elemental. *Detección y/o cuantificación de los elementos químicos constituyentes de un compuesto. Se utiliza usualmente en Química Orgánica.*

- Análisis químico. *Determinación de la composición química de una sustancia.*

- Anfótero*. . Sustancia molecular neutra o iónica que puede actuar como ácido y base indistintamente, según el pH del medio.*

- Anión*. Ion de carga negativa. Durante la electrólisis se dirige al ánodo o electrodo positivo.*

- Ánodo. *Es el electrodo donde se produce la oxidación. En las pilas es el electrodo negativo y en las células electrolíticas es el electrodo positivo.*

- Aspirador. *Recipiente de plástico cilíndrico con un émbolo que sirve para rellenar una pipeta con la disolución de interés.*

- Átomo. *Menor cantidad de un elemento químico que tiene existencia propia. Está constituido por un núcleo de protones y neutrones y una corteza de electrones. Si no se especifica otra cosa se entiende que el átomo es neutro.*

- Átomo de Bohr. *Modelo del átomo de hidrogeno en el que las órbitas descritas por los electrones pueden ser circulares y elípticas y se conoce, simultáneamente la posición y energía del electrón.*

- Átomo excitado. *Átomo en el que uno o varios electrones han pasado a ocupar niveles energéticos superiores por colisión con partículas o por absorción de fotones, con lo que aumenta la energía del átomo.*

- Átomo ionizado. *Átomo que ha ganado o perdido uno o varios electrones, y que queda con tantas cargas negativas o positivas como número de electrones haya ganado o perdido, respectivamente.*

- Base*. Sustancia que disuelta en agua aumenta la concentración de hidroxilos y/o que puede captar protones.*

- Benceno. *Hidrocarburo aromático,* C_6H_6*.*

- Bureta. *Tubo de vidrio cilíndrico graduado, usualmente de unos 15 – 60 cm de longitud, abierto por la parte superior y con una llave en la parte inferior. Se usa en el análisis volumétrico.*

- Cambio de estado. *Proceso por el que la materia pasa de un estado físico a otro.*

- Carga nuclear efectiva. *De acuerdo con Pauling, es la carga con la que el núcleo de un átomo atrae a un electrón, teniendo en cuenta el apantallamiento que producen los electrones situados entre el núcleo y el electrón considerado.*

- Catálisis. *Efecto producido en la velocidad de una reacción química por una sustancia, denominada catalizador, la cual queda inalterada al completarse la reacción. Usualmente, se necesitan muy pequeñas cantidades del catalizador para producir la aceleración de la velocidad de la reacción química.*

- Catálisis heterogénea. *Proceso catalítico en el que el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de las sustancias que producen la reacción química.*

- Catálisis *homogénea. Proceso catalítico en el que el catalizador se encuentra en la misma fase que las sustancias que producen la reacción química.*

- Catalizador. *Sustancia que produce un cambio en la velocidad con que se produce una reacción química, el cual queda inalterado al completarse la reacción.*

- Catión. *Ion de carga positiva, que en la electrólisis se dirige al cátodo o electrodo negativo.*

- Cátodo. *Es el electrodo donde se produce la reducción. En las pilas es el electrodo positivo y en las células electrolíticas es el electrodo negativo.*

- Célula electrolítica. *Recipiente en el que se lleva a cabo la electrólisis. En este se hallan dos electrodos sumergidos en una disolución de un electrolito por la que se pasa una corriente eléctrica.*

- Cinética química. *Parte de la Química que trata de la medida e interpretación de las velocidades de reacción.*

- Clasificación periódica*. Véase* Sistema Periódico.

- Cociente de reacción. *Es la relación que existe entre el producto de las concentraciones de los productos de reacción elevadas a sus coeficientes estequiométricos y el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus coeficientes estequiométricos, a un tiempo determinado.*

- Coeficiente de actividad*. Relación entre la actividad y la concentración de una especie química.*

- Coeficiente estequiométrico. *Valor que expresa la cantidad molar de cada una de las especies que intervienen en una ecuación química.*

- Combustión. *Reacción química entre un material y el oxígeno, frecuentemente del aire, en la que se desprende energía, usualmente en forma de incandescencia o llama.*

- Compuesto químico. *Sustancia formada por átomos diferentes en proporciones invariables.*

- Concentración. Relación entre la cantidad de soluto contenido en una disolución y la cantidad de ésta o de disolvente.

- Concentración molal. *Véase* molalidad.

- Concentración molar. *Véase* molaridad.

- Concentración normal. *Véase* normalidad

- Configuración electrónica. *Disposición de los electrones en el modelo atómico de partículas independientes sometidas a un campo central. Se especifica por los números cuánticos principal y acimutal de cada electrón:* nl^x*, donde n = número cuántico principal, l = número cuantico acimutal y x = número de electrones. Ejemplo: Fósforo, Z = 15. La situación en el Sistema Periódico es tercer período, grupo 15. y su configuración electrónica simplificada sería:* $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^3$.

- Constante de Avogadro. *Véase* Número de Avogadro.

- Constante de equilibrio. (K_C) *Es la relación que existe entre el producto de las concentraciones de los productos de reacción elevadas a sus coeficientes estequiométricos y el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus coeficientes estequiométricos, cuando el sistema está en equilibrio.*

- Constante de equilibrio. (K_p) *Es la relación que existe entre el producto de las presiones parciales de los productos de reacción gaseosos elevadas a sus coeficientes estequiométricos y el producto de las presiones parciales de los reactivos gaseosos elevadas a sus coeficientes estequiométricos, cuando el sistema está en equilibrio.*

- Constante de Madelung. *Constante que se emplea en la fórmula de la energía reticular de un compuesto iónico. Es un factor de corrección geométrico, y cuya magnitud numérica viene determinada por el tipo de red cristalina.*

- Constante de Planck. *Es una de las principales constantes fundamentales (magnitudes particulares que desempeñan una función principal en las teorías físicas) cuyo valor numérico admitido es de 6'62607·10^{-34} J·s. Se representa por* ***h***.

- Cristalización*. Formación de una estructura cristalina por transformación parcial o total de una disolución, líquido, gas o sólido amorfo.*

- Cuba electrolítica*. Véase* célula electrolítica*.*

- Culombio. *Cantidad de electricidad transportada en un segundo por una corriente de un amperio. Se representa por C.*

- Dilución. *Disminución de la concentración de un soluto en una disolución.*

- Dipolo eléctrico. *Sistema que presenta cargas iguales y opuestas en dos puntos.*

- Disolución. *Mezcla homogénea a nivel molecular de dos o mas sustancias.*

- Disolución amortiguadora. *Disolución cuyo pH se mantiene prácticamente invariable cuando se adiciona un poco de disolución ácida o básica.*

- Disolución saturada. *Disolución de una sustancia cuya concentración es la de equilibrio con soluto no disuelto, a temperatura y presión especificadas.*

- Disolución sobresaturada. *Disolución de una sustancia cuya concentración de soluto es superior a la de la disolución saturada a las mismas temperatura y presión. Esta disolución es metaestable.*

- Disolución *tampón. Véase* disolución amortiguadora.

- Disolvente. *Componente mayoritario de una disolución respecto del soluto (o solutos) disuelto en la misma.*

- Ebullición. *Fenómeno de paso del estado líquido al gaseoso que se origina a una temperatura especificada cuando la presión de vapor del líquido iguala la presión exterior.*

- Ecuación cinética. *Ecuación que establece la velocidad de reacción en función de las concentraciones de los reaccionantes o de los productos de la reacción.*

- Ecuación estequiométrica. *Ecuación que representa las especies químicas y el número de moles de cada una que intervienen en una reacción química.*

- Ecuación química. *Véase* ecuación estequiométrica.

- Electrodo. *Conductor eléctrico a través del cual entra o sale una corriente eléctrica de un sistema.*

- Electrólisis. *Reacción química producida al pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito.*

- Electrolito. *Sustancia que, disuelta o fundida, conduce la corriente eléctrica por medio del transporte de materia, ya que sus iones captan o ceden electrones en los electrodos.*

- Electrón. *Partícula fundamental que lleva la unidad natural de carga eléctrica, vale aproximadamente 1'60219·10^{-19} culombios, su masa en reposo es de 1836'2 veces inferior que la del protón. Se representa por e^-.*

- Electrón apareado. *Dícese de cada uno de los dos electrones que se encuentran en el mismo orbital con espines electrónicos opuestos*. *Por extensión se puede referir a dos electrones que se encuentren ocupando aisladamente un orbital cada uno y sus espines electrónicos sean opuestos.*

- Electrón de valencia. *El electrón o electrones que se encuentran en los niveles energéticos superiores de un átomo y que intervienen en la formación del enlace químico.*

- Electrón desapareado. *Dícese del electrón que ocupa él sólo un orbital.*

- Electronegatividad. *Capacidad de un átomo para atraer electrones compartidos con otro átomo.*

- Electroneutralidad. *Compensación exacta de cargas opuestas (número de cargas positivas igual al número de cargas negativas) o ausencia de carga eléctrica.*

- Electropositivo (elemento). *Dícese de los elementos químicos cuyos átomos pueden ceder fácilmente electrones.*

- Elemento de transición. *Elementos que en su estado fundamental o en sus iones más estables tienen parcialmente ocupado un orbital "d". Constituyen*

tres series: según incorporen los electrones a la capa 3d (primera serie de transición), 4d (segunda serie de transición) o 5d (tercera serie de transición).

- Elemento de transición interna. *Cada uno de los elementos que están comprendidos entre Ce y Lu y entre Th y Lr. Estoe elementos se caracterizan porque cada nuevo electrón se va incorporando al mismo orbital f. Constituyen dos series, según incorporen los electrones a la capa 4f (lantánidos o elementos de las tierras raras) o a la capa 5f (actínidos), constando cada serie de 14 elementos.*

- Elemento metálico. *Elemento químico caracterizado por una baja electronegatividad y tendencia a ceder electrones.*

- Elemento no metálico. *Elemento químico caracterizado por una alta electronegatividad y tendencia a captar electrones.*

- Elemento químico. *Sustancia formada por átomos que tienen el mismo número atómico, es decir, formada por átomos iguales.*

- Energía de activación. *Es la energía necesaria para que se inicie una reacción. Cuantitativamente es la diferencia de energía que existe entre la de los reactivos y el complejo activado.*

- Energía de enlace. *Energía necesaria para romper la unión entre dos átomos.*

- Energía de ionización. *Energía necesaria para producir la ionización de un átomo en estado fundamental y gaseoso.*

- Enlace. *Es la unión entre dos átomos o iones de un compuesto químico.*

- Enlace covalente. *Enlace que se forma entre átomos por medio del solapamiento de orbitales atómicos compartiendo electrones.*

- Enlace de hidrógeno. *Unión entre un átomo de hidrógeno (unido covalentemente a un átomo electronegativo, tal como F, O, N, etc.) y pares de electrones libres de átomos electronegativos, tal como F, O, N, etc.*

- Enlace heteropolar. *Enlace entre átomos de distinta afinidad electrónica.*

- Enlace homopolar. *Enlace entre átomos de igual afinidad electrónica.*

- Enlace iónico. *Enlace originado por la atracción electrostática entre iones de carga opuesta.*

- Enlace metálico. *Enlace típico de los metales, caracterizado por los electrones de valencia cuyo campo eléctrico estabiliza una red compacta de iones metálicos positivos a través de la cual se desplazan libremente los electrones.*

- Entalpía. *Suma de la energía interna de un sistema y el producto de la presión por el volumen.*

- Entalpía de formación estándar. *Variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol de un compuesto químico a partir de sus elementos, a la presión de una atmósfera y a una temperatura determinada.*

- Entalpía de reacción. *Variación de la entalpía correspondiente a una reacción química, a presión y temperatura constantes. Si esta variación es negativa, la reacción es exotérmica, y si es positiva, endotérmica.*

- Equilibrio químico. *Condición a la que tienden algunas reacciones químicas, igualándose las velocidades de las reacciones directa e inversa, permaneciendo invariable las concentraciones de los reaccionantes y productos de reacción.*

- Escala Kelvin. *Escala termodinámica de temperatura a la que se le asigna el valor de 273'16 K el punto triple del agua.*

- Espectro atómico de absorción. *Conjunto de las radiaciones absorbidas por átomos en condiciones determinadas, corresponde al espectro de los fotones absorbidos por una especie atómica.*

- Espectro atómico de emisión. *Conjunto de las radiaciones emitidas por átomos en condiciones especificadas, concierne al espectro de fotones emitidos por una especie atómica.*

- Estado cristalino. *Estado sólido caracterizado por una disposición ordenada tridimensional de sus elementos constitutivos, ya sean átomos, iones, moléculas.*

- Estado de oxidación. *Véase* número de oxidación.

- Estado excitado. *Cada uno de los estados de un átomo o molécula al que corresponde mayor energía que al estado fundamental.*

- Estado fundamental. *Dícese que un sistema, átomo o molécula está en su estado fundamental cuando posee la mínima energía.*

- Eteno. *Alqueno,* $H_2C=CH_2$.
- Etileno. *Véase* eteno.
- Etino. *Alquino,* $HC \equiv CH$.
- Fenolftaleína. *Indicador ácido-base que es un colorante del grupo de las ftaleínas, vira de incoloro (pH = 8'0) a rojo (pH = 9'8).*
- Fluido. *Sustancia en estado líquido o en estado gaseoso.*
- Fórmula empírica. *Corresponde a aquella fórmula en la que se indican los símbolos de los átomos presentes en la molécula, afectados por unos subíndices cuyas relaciones numéricas son las mínimas.*
- Fórmula molecular. *Corresponde a aquella fórmula en la que se indican los símbolos de los átomos presentes en la molécula afectados por unos subíndices que indican el contenido real de aquellos en la molécula.*
- Fotón. *Cantidad mínima de energía que interviene en los procesos de interacción de la radiación electromagnética y la materia. La energía de un fotón viene dada por el producto de la constante de Planck por la frecuencia de la radiación:* $E = h \cdot \nu$ *(ecuación de Planck).*
- Fracción molar. *Es la razón que existe entre el número de moles de un componente en un sistema y el número total de moles del sistema.*
- Frecuencia de una onda electromagnética. *Es el número de ciclos u oscilaciones del campo eléctrico (o del campo magnético) por unidad de tiempo, es decir el número de veces que se presenta un fenómeno, por unidad de tiempo. La unidad usual es el Hertz o ciclo por segundo. Se suele representar por* ν.
- Función de onda. *Dícese de la función que describe el estado cuántico de un sistema.*
- Gas noble. *Cada uno de los elementos que se agrupan en la decimoctava columna del Sistema Periódico y se caracterizan por tener ocho electrones en la capa exterior* (ns^2p^6)*: He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn.*
- Grupo del Sistema Periódico. *Dícese de los elementos que pertenecen a una misma columna, los cuales se caracterizan por tener la misma configuración*

electrónica en la capa de valencia y, en consecuencia, tienen propiedades químicas muy parecidas.

- Halógeno. *Cada uno de los elementos que se agrupan en la decimoséptima columna del Sistema Periódico y se caracterizan por tener siete electrones en la capa electrónica exterior (ns^2p^5).*

- Ion. *Especie química que posee carga por la pérdida o ganancia de uno o más electrones.*

- Ion hidroxilo. *Agrupación atómica formada por O e H que porta una carga negativa.*

- Isoelectrónicos. *Dícese de aquellos sistemas que tienen el mismo número de electrones.*

- Isomería. *Fenómeno por el cual compuestos químicos con la misma fórmula molecular exhiben propiedades distintas.*

- Isótopo. *Cada uno de los diferentes nucleidos que tienen el mismo número atómico pero distinto número másico, y en consecuencia conforman el mismo elemento.*

- Kelvin. *Unidad de temperatura termodinámica del Sistema internacional de unidades. Su símbolo es K.*

- Ley *de Avogadro. Todos los gases contienen el mismo número de moléculas a volumen, presión y temperatura iguales.*

- Ley *de Dalton (Ley de las presiones parciales). La presión total de una mezcla gaseosa es igual a la suma de las presiones parciales de los componentes si cada uno de ellos ocupasen el volumen total a la misma temperatura.*

- Ley *de los gases perfectos.* $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$.

- Ley de Hess. *El calor absorbido o desprendido a presión constante, en una reacción química depende sólo de las sustancias reaccionantes y de los productos finales, y no depende de las etapas en las que pueda llevarse a cabo.*

- Longitud de onda electromagnética. Es la distancia que existe entre dos puntos que tienen el mismo estado de vibración, midida en el sentido de propagación de la onda.

- Masa atómica molar. *Es la masa, expresada en gramos, de $6'02 \cdot 10^{23}$ átomos del elemento considerado.*

- Masa atómica relativa. *Relación entre la masa media del átomo correspondiente a los nucleidos que lo componen y la doceava parte de la masa atómica del nucleido ^{12}C. Se expresa en u.m.a.*

- Masa molar. *Es la masa expresada en gramos de un mol de moléculas.*

- Masa molecular relativa. *Es la suma de todas las masas atómicas relativas de los átomos que forman la molécula. Se expresa en u.m.a.*

- Matraz aforado. *Recipiente de vidrio (plástico) cónico o esférico que dispone de un cuello largo cerrado por un tapón, usualmente de plástico. Se usa para medir con precisión el volumen que contienen.*

- Matraz Erlenmeyer. *Matraz troncocónico que se usa para contener disoluciones y/o líquidos.*

- Metal alcalino. *Son los elementos que se agrupan en la primera columna del Sistema Periódico y se caracterizan por tener un solo electrón en la capa electrónica exterior ($n\,s^1$). Una propiedad atómica característica es la pequeña energía de primera ionización, dando lugar a cationes monovalentes.*

- Metal alcalinotérreo. *Son los elementos que se agrupan en la segunda columna del Sistema Periódico y se caracterizan por tener dos electrones la capa electrónica exterior ($n\,s^2$). Una propiedad atómica característica es la pequeña energía de ionización para separar los dos electrones más exteriores, dando lugar a cationes divalentes.*

- Mezcla. *Agregación de varias sustancias sin interacción química entre ellas.*

- Mol. *Es la cantidad de sustancia que tiene un número de Avogadro de unidades, que pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, fotones,… Unidad de cantidad de sustancia del Sistema internacional de unidades (SI).*

- Molalidad. *Cantidad de moles de un soluto por kg del disolvente.*

- Molaridad. *Cantidad de moles de un soluto por litro de disolución.*

- Molécula. *Es la mínima cantidad de sustancia que manifiesta las propiedades químicas de la sustancia, y corresponde a una agrupación de átomos iguales o distintos unidos por enlaces químicos.*

- Momento dipolar. *Es una magnitud vectorial cuyo módulo es el producto de la carga por la distancia que las separa, su dirección corresponde a la del eje del dipolo y su sentido va de la carga negativa a la positiva.*

- Naranja de metilo. *Colorante azoico que puede usarse en las titulaciones ácido-base fuertes. El indicador vira de rojo (pH = 3'4) a anaranjado (pH = 4'8).*

- Neutrón. *Partícula subatómica de carga nula y de masa muy similar a la del protón (su masa en reposo es 1'00136 veces la del protón) descubierta en 1.932 por J. Chadwick.*

- Nivel de energía atómico. *Cada uno de los valores de energía permitidos en los que se puede encontrar el electrón.*

- Nivel cuántico. *Nivel energético de un sistema que está cuantizado.*

- Nivel energético. *Cada uno de los posibles valores de la energía de un sistema.*

- Nivel excitado. *Valor diferente del mínimo que puede tomar la energía de un sistema cuántico.*

- Nivel fundamental. *Valor mínimo que puede tomar la energía de un sistema cuántico.*

- Nucleido. *Especie atómica que se caracteriza por la constitución de su núcleo y queda definido por sus números atómico y másico.*

- Núcleo atómico*. Parte central de un átomo en la que se concentra la mayor parte de la masa del átomo y en la que residen los protones (carga eléctrica positiva) y los neutrones (sin carga eléctrica). Las dimensiones del núcleo son extremadamente pequeñas (10^{-13} cm) siendo el radio del núcleo aproximadamente unas 10^{5} veces inferior al del propio átomo.*

- Nucleón. *Partícula elemental constitutiva de los núcleos atómicos. Es la forma genérica de denominar al protón y neutrón.*

- Número másico. *Número de nucleones (protones más neutrones) de un nucleido. Se representa por el símbolo A.*

- Número atómico. *Es el número de protones que existen en el núcleo de un átomo determinado, y coincide con el número de electrones que forman la corteza del mismo. Se suele representar por el símbolo Z.*

- Número cuántico. *Cada uno de los números (n, l, m_l y m_s) que se asignan a los distintos valores que puede tomar una magnitud cuantificada.*

- *Número de Avogadro. Corresponde al número de entidades contenidas en un mol. Su valor es $6'02 \cdot 10^{23}$.*

- *Número de oxidación. Carga que se asigna a un átomo, suponiendo que todos los enlaces fueran iónicos, aún cuando se trate de compuestos covalentes. Se calculan de acuerdo con unas reglas establecidas.*

- Ondas electromagnéticas. *Forma de propagación de la radiación electromagnética constituida por campos eléctricos y magnéticos y producidos por cargas eléctricas en movimiento. En su movimiento el campo eléctrico es perpendicular al campo magnético.*

- Orbital atómico. *Es el volumen en el que la probabilidad de encontrar al electrón es del 95 %. Se determina a partir de las soluciones de la ecuación de onda.*

- Oxidante. *Sustancia capaz de producir una oxidación por su tendencia a captar electrones.*

- Pera. *Balón cónico de goma que se posiciona en la parte superior de una pipeta para aspirar la disolución de interés e introducirla en la pipeta.*

- Período del Sistema Periódico. *Cada una de las filas en las que están dispuestos los elementos en el Sistema Periódico.*

- Pesasustancias. *Recipiente (usualmente de vidrio) que se emplea para pesar la cantidad de muestra necesaria para la operación que se desea realizar.*

- pH. *Logaritmo cambiado de signo de la actividad de los iones hidrógenos. Se emplea para caracterizar el grado de acidez de una disolución.*

- Pipeta. *Cilindro frecuentemente de vidrio cuyos extremos tienen menor diámetro y que está graduado. Se emplea para medir el volumen de dejan salir.*

- Pipeta de Pasteur. *Tubo cilíndrico de vidrio de unos 10 – 15 cm de longitud que termina en punta y que dispone en el otro extremo de una pequeña pera. Sirve para terminar de enrasar el material volumétrico y no pasar de la señal de enrase.*

- Potencial de electrodo. *Es la diferencia de potencial entre un electrodo y la disolución acuosa de sus propios iones.*

- Potencial normal de electrodo. *Potencial del electrodo a 25º C cuando la actividad de los iones en disolución es la unidad y las sustancias gaseosas están a la presión de una atmósfera.*

- Precipitación. *Aparición de una fase sólida en una disolución como consecuencia de la adición de un reactivo químico que reacciona con uno o varios componentes de la disolución.*

- Precipitado. *Fase sólida que se forma en una disolución como consecuencia de la adición de un reactivo químico.*

- Presión parcial. *Presión que ejerce un componente de una mezcla de gases que no reaccionan entre ellos y ocupara el volumen de total de la mezcla.*

- Presión de vapor. *Presión que ejerce un vapor que está en equilibrio con el líquido (o el sólido) que genera el vapor.*

- Principio de Incertidumbre. *Principio que establece que en la determinación de dos variables conjugadas (relacionadas), el producto de los errores de medida de ambas es igual o mayor que la constante de Planck.*

- Principio de Le Chatelier. *Todo sistema en equilibrio cuando se somete a una influencia externa se modifica en el sentido de disminuir el efecto (o efectos) de la influencia.*

- Principio de Pauli. *De acuerdo con este Principio en un mismo átomo no puede haber dos electrones idénticos, es decir en el mismo estado cuántico. (No puede haber dos electrones, en un átomo, con los cuatro números cuánticos iguales).*

- Proceso endotérmico. *Proceso que tiene lugar con absorción de energía.*

- Proceso exotérmico. *Proceso que tiene lugar con desprendimiento de energía.*

- Proceso isobárico. *Proceso que se realiza a presión constante.*

- Proceso isotérmico. *Proceso que se efectúa a temperatura invariable.*

- Protón. *Partícula cuya carga eléctrica es positiva y vale (1’60210 ± 0’00001) · 10^{-19} C y su masa es de (1’67252 ± 0’00008) · 10^{-24} g. Se encuentra presente en el núcleo de los átomos y él mismo constituye el núcleo del átomo de hidrógeno.*

- Punto triple. *Estado físico de una sustancia en la que coexisten en equilibrio los tres estados de la misma, a saber, sólido, líquido y gaseoso.*

- Radio atómico. *Parámetro que tiene en cuenta el tamaño del átomo.*

- Radio iónico. *Parámetro que tiene en cuenta el tamaño del ión.*

- Radionucleido. *Nucleido radiactivo.*

- Reaccionante. *La sustancia que participa en una reacción química produciendo otra (u otras) especie (o especies) distinta de la primitiva.*

- Reacción química. *Transformación de una o más sustancias en otras de propiedades diferentes, acompañada de un intercambio de energía.*

- Reacción química de óxido-reducción. *Reacción en la que se transfieren electrones, desde unas especies reaccionantes a otras o desde unos productos de reacción a otros.*

- Reacción química endotérmica. *Reacción que transcurre con absorción de energía calorífica.*

- Reacción química exotérmica. *Reacción que transcurre con desprendimiento de energía calorífica.*

- Reacción química heterogénea. *Reacción en la que los reaccionantes y/o productos de reacción se encuentran en fases diferentes.*

- Reacción química homogénea. *Reacción en la que los reaccionantes y productos de reacción se hallan en la misma fase.*

- Reacción química irreversible. *Reacción en la que los productos de reacción no manifiestan, de forma apreciable, tendencia a formar las sustancias iniciales.*

- Reacción química reversible. *Reacción en la que los productos de reacción manifiestan, de forma apreciable, tendencia a formar las sustancias iniciales.*

- Red cristalina. *Disposición tridimensional ordenada cuyos nodos están ocupados por átomos.*

- Reductor. *Sustancia capaz de producir una reducción por su tendencia a ceder electrones*

- Rendimiento químico. *Se puede expresar como la relación que existe entre la cantidad real de sustancia formada y la cantidad teórica de sustancia que se formaría de acuerdo con la estequiometría de una reacción.*

- Rojo de metilo. *Colorante azoico que se usa como indicador en las titulaciones ácido-base. Esta sustancia vira de rojo (pH = 4'8) a amarillo (pH = 6'0) en el punto final de la valoración.*

- Saturación. *Estado de equilibrio de una disolución (gaseosa o líquida) que a una temperatura dada no admite más cantidad de soluto.*

- Serie electroquímica. *Conjunto de especies químicas ordenadas por orden creciente de sus potenciales normales de reducción (o de oxidación), respecto del electrodo normal de hidrógeno.*

- Símbolo químico. *Acrónimo que sirve para representar de manera abreviada a los elementos, está formado por una letra mayúscula seguida de otra minúscula, que habitualmente corresponden a la primera y segunda letra del nombre latino o griego del elemento.*

- Síntesis*. Preparación de un compuesto químico a partir de moléculas más sencillas.*

- Sistema abierto. *Sistema termodinámico que intercambia materia y/o energía con el medio exterior.*

- Sistema aislado. *Sistema termodinámico separado del medio exterior por medio de una superficie adiabática.*

- Sistema estacionario. *Sistema termodinámico que es invariable en el tiempo.*

- Sistema Periódico. *Es la clasificación de los elementos químicos de acuerdo con su número atómico de forma creciente en líneas (siete) y columnas*

(dieciocho) que permite observar la variación periódica de las propiedades químicas o físicas en función de su número atómico.

- Sobresaturación. *Estado metaestable de una disolución (gaseosa o líquida) que a una temperatura dada puede admitir más cantidad de soluto.*

- Suspensión. *Mezcla formada por un soluto en estado sólido dispersado en un fluido.*

- Tabla Periódica de los elementos. *Véase Sistema Periódico.*

- Transición electrónica. *Proceso por el que un electrón de una especie química pasa de un orbital de nivel electrónico a otro orbital en otro nivel electrónico.*

-

- Unidad de masa atómica. *Es la doceava parte de la masa del nucleido ^{12}C.*

- Valencia química. *Número entero sencillo que indica la capacidad de un átomo para combinarse con otros y formar un compuesto.*

- Vaso de precipitados. *Recipiente cilíndrico de vidrio usualmente, que se utiliza para contener líquidos, disoluciones o suspensiones.*

- Velocidad específica de reacción. *Rapidez con que se realiza una reacción química en la que las sustancias reaccionantes están inicialmente a concentración unidad.*

- Velocidad de reacción. *Magnitud que se refiere al desarrollo de una reacción química con el tiempo.*